

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E**  
**ENGENHARIA DE ALIMENTOS - EQA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA**  
**QUÍMICA**

Priscila Reveilleau Bonamigo

**INCORPORAÇÃO DE POLIBUTADIENO DURANTE A**  
**POLIMERIZAÇÃO DO POLIESTIRENO EM MINIEMULSÃO**

Florianópolis

2011



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E**  
**ENGENHARIA DE ALIMENTOS - EQA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA**  
**QUÍMICA**

Priscila Reveilleau Bonamigo

**INCORPORAÇÃO DE POLIBUTADIENO DURANTE A**  
**POLIMERIZAÇÃO DO POLIESTIRENO EM MINIEMULSÃO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo

Co-orientadora: Prof. Dr. Cláudia Sayer

Florianópolis

2011



Priscila Reveilleau Bonamigo

**“INCORPORAÇÃO DE POLIBUTADIENO DURANTE A  
POLIMERIZAÇÃO DO POLIESTIRENO EM MINIEMULSÃO”**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, Dezembro de 2011.

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto  
Coordenador do CPGENQ

Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo  
Orientador

Profa. Dra. Claudia Sayer  
Co-Orientadora

**Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Fabricio Machado Silva  
IQ/UnB

Profa. Dra. Mara Gabriela Novy Quadri  
CPGENQ/UFSC

Prof. Dr. Marco Di Lucci  
PPGEA/UFSC



*Ao meu pai, toda saudade do mundo  
À minha mãe, pelo apoio incondicional  
Ao Diego, por todo amor e dedicação*





## AGRADECIMENTOS

Mais uma etapa que se encerra e novas oportunidades que chegam. Mais uma vez DEUS, muito obrigada por sempre me guiar pelos caminhos que escolho, para Você não há palavras para dizer o quanto sou grata.

Agradeço ao meu Pai Eloi (*in memoriam*) por todo exemplo de luta e por me fazer acreditar que tudo na vida vale a pena, até os momentos difíceis. À minha mãe Nazi por todos esses anos de apoio e dedicação, que mesmo à distância sempre consegue acalmar meu coração. À minha irmã Jaqueline pelo companheirismo e amizade compartilhada por toda a vida. Ao Diego por todo amor e paciência, por tornar minha caminhada mais bela e mais feliz.

Ao Professor Pedro, meu orientador, pela dedicação e confiança, e que além das orientações necessárias no decorrer deste trabalho, demonstrou amizade, compreensão e apoio nos momentos difíceis. À Professora Claudia, pelas contribuições e sugestões dadas ao longo de todo o desenvolvimento deste trabalho e também pela amizade compartilhada.

Ao meu bolsista Fernando Zorzo, por toda dedicação e ajuda durante a realização deste trabalho, por todo apoio e pela amizade, meu muitíssimo obrigado.

Ao grupo de Miniemulsão, pela troca de experiências e pelos ensinamentos transmitidos, em especial à Magda, pela ajuda com a primeira miniemulsão, à Ale Valério, pela companhia nas longas manhãs de reações, pela ajuda com as análises realizadas na minha ausência e pela amizade compartilhada. À Taís Félix e a Cris da Costa pelo companheirismo e amizade.

A todos os integrantes do grupo de pesquisa do LCP - Laboratório de Controle de Processos, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização do presente trabalho.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro para a realização do presente trabalho.

A Universidade Federal de Santa Catarina, por ceder o espaço físico para a realização do presente trabalho.



*“Somos donos de nossos atos,  
mas não donos de nossos sentimentos;  
Somos culpados pelo que fazemos,  
mas não somos culpados pelo que sentimos;  
Podemos prometer atos,  
mas não podemos prometer sentimentos...  
Atos são pássaros engaiolados,  
sentimentos são pássaros em vôo.”*

*(Mário Quintana)*



## RESUMO

O Poliestireno é uma das mais antigas resinas sintéticas, é relativamente resistente à degradação, entretanto possui baixa resistência ao impacto. Dentre as formas mais usadas de poliestireno está o poliestireno de alto-impacto (HIPS), que consiste basicamente na incorporação de uma matriz borrachosa durante a polimerização do estireno. A presença destas partículas de borracha altera as propriedades mecânicas do poliestireno, havendo o aumento da resistência ao impacto. O HIPS é um material de grande versatilidade e praticidade, utilizado nas mais diversas aplicações. Usualmente o HIPS é obtido por processo de polimerização em massa/solução. Porém, pela facilidade que a miniemulsão apresenta em se incorporar cargas hidrofóbicas nas partículas durante a reação, estudou-se, neste trabalho, a tenacificação do poliestireno através desta técnica de polimerização. A miniemulsão tem a vantagem de que o principal mecanismo de nucleação de partículas é a nucleação das gotas de monômero submicrométricas, permitindo que cargas hidrofóbicas previamente dispersas no monômero, como o polibutadieno (PB), sejam incorporados nas partículas. Este trabalho teve como objetivo a obtenção de HIPS através das reações de polimerização em miniemulsão. Desta forma o PB foi dissolvido no estireno e incorporado nas reações. Foi avaliado o efeito da incorporação de diferentes teores (5, 10, 20 e 30%) de polibutadieno em relação à fase orgânica. Além disso, estudou-se os efeitos de três diferentes tipos de polibutadieno linear em função de sua massa molar ( $PB_1$  -  $M_w$   $543 \times 10^3$  g/mol,  $PB_2$  -  $M_w$   $284 \times 10^3$  g/mol e  $PB_3$  -  $M_w$   $7,5 \times 10^3$  g/mol). Adicionalmente foi estudada a influência de diferentes tipos de iniciadores como o persulfato de potássio, 2,2'-azobisisobutironitrila e peróxido de benzoila, diferentes teores do surfactante lauril sulfato de sódio e também o efeito da temperatura. Os resultados experimentais obtidos mostraram a viabilidade do processo de incorporação de polibutadieno durante a polimerização do estireno via miniemulsão. Através das micrografias de microscopia eletrônica de transmissão, foi possível observar duas fases distintas, a fase rica em PB e a fase rica em PS, como era esperado. Para as reações sintetizadas com o polibutadieno de baixa massa molar ( $PB_3$ ), foi possível observar através da análise da distribuição da massa molar da fração solúvel, que houve um maior grau de graftização entre o PB e as cadeias PS.



## ABSTRACT

Polystyrene is one of the oldest synthetic resins, it is relatively resistant to degradation, however it has low impact resistance. Among the most widely used forms of polystyrene is the high-impact polystyrene (HIPS), which basically consists in the incorporation of a rubbery matrix during the polymerization of styrene. The presence of rubber particles affects the mechanical properties of polystyrene, with increased impact resistance. HIPS is a material of great versatility and is employed in several applications. HIPS is usually obtained by bulk/solution polymerization process. However, since the miniemulsion polymerization makes easier to incorporate hydrophobic charges in polymeric particles, it has been studied in this work, the toughening of polystyrene through this type of polymerization technique. The miniemulsion has the advantage over emulsion polymerization that the main mechanism of particle nucleation is the nucleation of submicron monomer droplets. Therefore, the hydrophobic charge, such as polybutadiene (PB), to be incorporated in the particles, can be found dispersed in the monomer droplets. This study aimed to achieve the HIPS submicron particles through the miniemulsion reaction polymerization. Thus, polybutadiene was dissolved in styrene and incorporated in the reactions. It was evaluated the effect of incorporation of different amounts (5, 10, 20 and 30%) of polybutadiene into the organic phase. It was also studied the effect of the molecular weight of linear polybutadiene (PB<sub>1</sub>- Mw  $543 \times 10^3$  g/mol, PB<sub>2</sub> - Mw  $284 \times 10^3$  g/mol and PB<sub>3</sub> - Mw  $7.5 \times 10^3$  g / mol) on the kinetics, particle size and final Mw. In addition, the influence of different types of initiators, such as potassium persulfate, 2,2'-azobisisobutyronitrile and benzoyl peroxide, different levels of the surfactant sodium lauryl sulfate and the effect of reaction temperature were also investigated. The experimental results showed the feasibility of incorporating polybutadiene during styrene miniemulsion polymerization. Through the micrographs of transmission electron microscopy, it was observed two distinct phases, the PB-rich phase and PS-rich phase, as expected. In the reactions with low molecular weight polybutadiene (PB<sub>3</sub>), it was possible to analyze the degree of grafting between the PB and PS chains through the molecular weight distribution of the soluble fraction.





## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Mecanismo de polimerização em emulsão. Moléculas de surfactante (●—), gotículas de monômero de grande porte, micelas (indicado por clusters de moléculas de surfactante no Intervalo I), radicais (R), iniciador (I) e partículas estabilizadas de látex. (Thickett and Gilbert, 2007).....	32
<b>Figura 2:</b> Princípio da polimerização em miniemulsão. (ANTONIETTI <i>et al.</i> , 2002) .....	34
<b>Figura 3:</b> Polimerização em suspensão (PINTO, 2006).....	36
<b>Figura 4:</b> Estruturas do polibutadieno.....	38
<b>Figura 5:</b> Evolução da morfologia da partícula durante a pré-polimerização. a) Micrografia um pouco antes da inversão de fases, b) micrografia logo depois da inversão de fases (MEIRA <i>et al.</i> , 2007). .....	41
<b>Figura 6:</b> Mecanismo de formação do copolímero grafitzado PB-PS, onde R = qualquer radical formado no meio reacional (GRASSI <i>et al.</i> , 2001).....	42
<b>Figura 7:</b> Grafitzação e entrecruzamento (GRASSI <i>et al.</i> , 2001) .....	43
<b>Figura 8:</b> Típica morfologia de HIPS. a) morfologia do tipo <i>Salami</i> , b) morfologia do tipo <i>Core-Shell</i> (MEIRA <i>et al.</i> , 2007).....	45
<b>Figura 9:</b> Mecanismo de absorção de impacto do HIPS através de microfissuramento (GRASSI <i>et al.</i> , 2001) .....	46
<b>Figura 10:</b> Relação qualitativa das propriedades do HIPS, propriedades físicas (lado esquerdo) versus propriedades químicas (parte inferior), (MEIRA <i>et al.</i> , 2007).....	47
<b>Figura 11:</b> Esquema simplificado da etapa de ultrasonificação (STEINMACHER, 2010).....	53
<b>Figura 12:</b> Representação da unidade experimental das miniemulsões realizadas em ampolas (COLMÁN, 2008).....	55
<b>Figura 13:</b> Esquema da unidade experimental com reator tipo tanque agitado encamisado (COLMÁN, 2008).....	56
<b>Figura 14:</b> Influência do surfactante na distribuição das massas molares, reações com 20% de PB <sub>3</sub> e iniciador KPS.....	65
<b>Figura 15:</b> Influência do surfactante na distribuição das massas molares, reações com 30% de PB <sub>3</sub> e iniciador BPO .....	66

<b>Figura 16:</b> Influência da temperatura na distribuição de massas molares da fração solúvel do látex final para reações sintetizadas com 5% de PB <sub>3</sub> e iniciador BPO.....	69
<b>Figura 17:</b> Cinética de reação para diferentes temperaturas .....	70
<b>Figura 18:</b> Evolução do diâmetro médio das partículas durante as reações de polimerização para diferentes temperaturas tendo-se o BPO como iniciador.....	70
<b>Figura 19:</b> Evolução do número de partículas durante as reações de polimerização para diferentes temperaturas tendo-se o BPO como iniciador .....	72
<b>Figura 20:</b> Morfologia do látex final tingido com tetróxido de ósmio para reações de polimerização de STY com 5% de PB sintetizado com BPO a 80°C Exp 22 (a), e a 90 °C Exp 30 (b).....	73
<b>Figura 21:</b> Evolução das conversões para diferentes iniciadores durante as reações de polimerização em miniemulsão, utilizando-se 20% de PB <sub>3</sub> .....	75
<b>Figura 22:</b> Evolução do diâmetro médio das partículas para diferentes iniciadores durante as reações de polimerização em miniemulsão, utilizando-se 20% de PB <sub>3</sub> .....	76
<b>Figura 23:</b> Evolução do número de partículas para diferentes iniciadores durante as reações de polimerização em miniemulsão .....	78
<b>Figura 24:</b> Distribuição de massas molares da fração solúvel do látex final para as reações sintetizadas com AIBN (a), KPS (b) e BPO (c) .....	79
<b>Figura 25:</b> Morfologia do látex final sintetizado com KPS (a), AIBN (b) e BPO (c) após tingimento com tetróxido de ósmio analisados por TEM .....	80
<b>Figura 26:</b> Análise de MEV-FEG realizada para o látex final sintetizado com KPS .....	81
<b>Figura 27:</b> Conversão x Tempo para diferentes polibutadienos avaliados, utilizando-se 5% de PB com iniciador KPS.....	87
<b>Figura 28:</b> Conversão x Tempo para diferentes polibutadienos avaliados, utilizando-se 5% de PB com iniciador BPO .....	87
<b>Figura 29:</b> Evolução do diâmetro de partículas para os diferentes tipos de polibutadienos avaliados, (a) utilizando-se 5% de PB com iniciador KPS, (b) utilizando-se 5% de PB com iniciador BP .....	89

<b>Figura 30:</b> Evolução do número de partículas para diferentes polibutadienos utilizados durante as reações de polimerização em miniemulsão, (a) 5% de PB com iniciador KPS, (b) 5% de PB com iniciador BPO .....	90
<b>Figura 31:</b> Cinética da reação para diferentes quantidades de polibutadieno incorporado nas reações de miniemulsão, (a) com iniciador KPS, (b) com iniciador BPO.....	93
<b>Figura 32:</b> Evolução do diâmetro de partículas para diferentes quantidades de polibutadieno avaliadas, (a) com iniciador KPS, (b) com iniciador BPO .....	94
<b>Figura 33:</b> Evolução do número de partículas para diferentes quantidades de polibutadieno utilizadas durante as reações de polimerização em miniemulsão.....	95
<b>Figura 34:</b> Distribuição de massas molares da fração solúvel do látex final para as reações sintetizadas com BPO e diferentes quantidades de PB incorporado .....	96
<b>Figura 35:</b> Evolução da cinética da reação para diferentes condições de PB .....	97
<b>Figura 36:</b> Evolução do diâmetro médio das partículas para diferentes condições de PB .....	97
<b>Figura 37:</b> Evolução do número de partículas para diferentes condições de PB .....	98
<b>Figura 38:</b> Morfologia das partículas observada através de TEM para (a) Exp23, 10% de PB <sub>3</sub> , e para (b) Exp 25, 5% de PB <sub>2</sub> e 5% de PB .....	99
<b>Figura 39:</b> Evolução da cinética de reação para experimentos via suspensão e miniemulsão sintetizados com 5% de PB <sub>2</sub> e BPO como iniciador.....	101
<b>Figura 40:</b> Evolução da cinética de reação para experimentos via suspensão e miniemulsão sintetizados com 5% de PB <sub>3</sub> e BPO como iniciador.....	102
<b>Figura 41:</b> Curvas de DSC para (a) reação com 5% de PB <sub>2</sub> realizada via miniemulsão e (b) reação com 5% de PB <sub>2</sub> realizada via suspensão.....	103
<b>Figura 42:</b> Curvas de DSC para (a) reação com 5% de PB <sub>3</sub> realizada via miniemulsão e (b) reação com 5% de PB <sub>3</sub> realizada via suspensão.....	104

**Figura 43:** Micrografias de TEM para as reações realizadas via suspensão com (a) 5% de PB<sub>2</sub> – Susp2 e (b) 5% de PB<sub>3</sub>- Susp4 ..... 106

**Figura 44:** Curvas de DSC para (a) reação com 30% de PB<sub>3</sub> e (b) reação com 5% de PB<sub>3</sub> realizadas via miniemulsão..... 107

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Características físicas e aplicações dos diferentes tipos de polibutadieno .....	38
<b>Tabela 2:</b> Venda de HIPS por segmento de mercado .....	50
<b>Tabela 3:</b> Condições reacionais com diferentes concentrações de surfactante na síntese do estireno com polibutadieno tendo o KPS como iniciador .....	64
<b>Tabela 4:</b> Condições reacionais com diferentes concentrações de surfactante na síntese do estireno com polibutadieno tendo o BPO como iniciador .....	64
<b>Tabela 5:</b> Avaliação de diferentes concentrações de surfactante na síntese de estireno com polibutadieno de baixo peso molecular via miniemulsão .....	65
<b>Tabela 6:</b> Formulações utilizadas nas reações de polimerização em miniemulsão do estireno com 5% de PB <sub>3</sub> sintetizadas com BPO .....	68
<b>Tabela 7:</b> Massa molar feita por GPC para as reações de polimerização via miniemulsão em diferentes temperaturas .....	69
<b>Tabela 8:</b> Valores das constantes cinéticas de decomposição e das solubilidades dos iniciadores avaliados neste trabalho .....	74
<b>Tabela 9:</b> Formulações utilizadas nas reações de polimerização em miniemulsão realizadas a 70°C, com 20% de PB <sub>3</sub> .....	74
<b>Tabela 10:</b> Avaliação de diferentes tipos de iniciador na síntese de estireno com polibutadieno de baixo peso molecular via miniemulsão .....	77
<b>Tabela 11:</b> Condições dos experimentos avaliando a quantidade e tipo de PB incorporado na polimerização do estireno via miniemulsão .....	83
<b>Tabela 12:</b> Formulações utilizadas nas reações de polimerização em miniemulsão realizadas com iniciador BPO e KPS .....	84
<b>Tabela 13:</b> Variação de PB e Sty para os experimentos realizados em miniemulsão .....	85
<b>Tabela 14:</b> Avaliação de diferentes quantidades e tipo de PB incorporado na polimerização de estireno com polibutadieno via miniemulsão .....	86

<b>Tabela 15:</b> Formulações dos experimentos de polimerização do estireno com 5% de PB via suspensão .....	100
--	-----

<b>Tabela 16:</b> Formulações dos experimentos de polimerização do estireno com 5% de PB via miniemulsão.....	101
---	-----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIBN	2,2'-azobisisobutironitrila
BPO	Peróxido de Benzoíla
CMC	Concentração Micelar Crítica
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DSL	Dispersão Dinâmica de Luz
ESC	Environmental Stress Cracking
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
HD	Hexadecano
HIPS	Poliestireno de Alto Impacto
KPS	Persulfato de Potássio
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução com Canhão de Emissão de Elétrons por Efeito de Campo
NaHCO <sub>3</sub>	Bicarbonato de Sódio
OsO <sub>4</sub>	Tetróxido de ósmio
PB	Polibutadieno
PS	Poliestireno
PVP	Polivinilpirrolidona
SBR	Copolímero Estireno-Butadieno
SLS	Lauril Sulfato de Sódio
Sty	Estireno
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
THF	Tetrahidrofurano





## SIMBOLOGIA

$D_p$	Diâmetro médio das partículas [nm]
$D_g$	Diâmetro médio das gotas [nm]
$Hid$	Massa de hidroquinona [g]
$K_d$	Constante cinética de decomposição do iniciador [1/s]
$La$	Massa de látex [g]
$m_m$	Massa de monômero [g]
$m_r$	Massa do meio reacional [g]
$m_{snp}$	Massa de sólidos não poliméricos presente no reator [g]
$Mw$	Massa molar ponderal média [g/mol]
$N_p$	Número de partículas [ /g látex]
$N_g$	Número de gotas
$PB_1$	Polibutadieno de Alta Massa Molar
$PB_2$	Polibutadieno de Médio Massa Molar
$PB_3$	Polibutadieno de Baixo Massa Molar
$R_s$	Massa do resíduo seco [g]
$T_g$	Temperatura de Transição Vítrea [°C]
$V_{p1}$	Volume de uma partícula [cm <sup>3</sup> ]
$V_{Tp}$	Volume total das partículas [cm <sup>3</sup> ]
$W_m$	Fração mássica de monômero
$W_p$	Fração mássica de polímero no reator
$W_{snp}$	Fração mássica de sólidos não poliméricos
$X_{grav}$	Conversão gravimétrica
$\rho_m$	Densidade do monômero [g/cm <sup>3</sup> ]
$\rho_P$	Densidade do polímero [g/cm <sup>3</sup> ]
$\rho_{PB}$	Densidade do polibutadieno [g/cm <sup>3</sup> ]
$\rho_{co}$	Densidade do co-estabilizador [g/cm <sup>3</sup> ]



# ÍNDICE

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>29</b>
1.1 OBJETIVO .....	30
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>31</b>
2.1 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO.....	31
2.2 MINIEMULSÃO .....	33
2.2.1 Iniciadores .....	34
2.2.2 Tipos de dispersores .....	35
2.3 SUSPENSÃO.....	35
2.4 POLIBUTADIENO .....	37
2.5 POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO (HIPS) .....	39
2.5.1 O processo .....	39
2.5.1.1 Processo contínuo.....	40
2.5.2 Graftização e entrecruzamento .....	41
2.5.3 Morfologia .....	44
2.5.4 Tenacificação.....	45
2.5.5 Propriedades .....	46
2.5.6 Aplicações .....	49
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>51</b>
3.1 REAGENTES .....	51
3.2 INCORPORAÇÃO DO POLIBUTADIENO .....	51
3.3 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO .....	52
3.3.1 Equipamentos.....	52
3.3.1.1 Ultra-Som .....	52
3.3.1.2 Ultra Turrax.....	53
3.3.2 Miniemulsão .....	53
3.3.3 Suspensão .....	55

3.4 CARACTERIZAÇÃO.....	56
<b>3.4.1 Conversão obtida por Gravimetria.....</b>	<b>56</b>
<b>3.4.2 Tamanho médio das partículas .....</b>	<b>57</b>
<b>3.4.3 Número de partículas.....</b>	<b>58</b>
<b>3.4.4 Morfologia das nanopartículas.....</b>	<b>59</b>
3.4.4.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão – TEM .....	59
3.4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV .....	60
3.4.4.3 Cromatografia de Permeação em Gel - GPC.....	60
3.4.4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC.....	61
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>63</b>
4.1 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE SURFACTANTE NAS REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO COM POLIBUTADIENO VIA MINIEMULSÃO.....	63
4.2 EFEITO DA TEMPERATURA NAS REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO COM POLIBUTADIENO VIA MINIEMULSÃO.....	67
4.3 EFEITO DO USO DE DIFERENTES TIPOS DE INICIADORES NAS REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO EM MINIEMULSÃO COM POLIBUTADIENO .....	73
4.4 INCORPORAÇÃO DE DIFERENTES TIPOS DE POLIBUTADIENO E EFEITO DA QUANTIDADE INCORPORADA NAS REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO POR MINIEMULSÃO .....	82
4.5 POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO COM POLIBUTADIENO VIA SUSPENSÃO VERSUS VIA MINIEMULSÃO.....	100
<b>5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>109</b>
<b>6 BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>111</b>

# 1 INTRODUÇÃO

O poliestireno (PS) é um polímero termoplástico, facilmente sintetizado, processado e reciclado. É relativamente resistente à degradação, entretanto, possui baixa resistência ao impacto. Para certas aplicações o poliestireno necessita ser tenacificado. A tenacificação de polímeros é uma técnica bastante conhecida e consiste basicamente na incorporação de uma fase borrachosa em uma matriz rígida de um polímero e é um dos parâmetros mais importantes que determina se um dado polímero pode ser usado como material de engenharia (GRASSI, 2002).

A inclusão de borracha no processo de polimerização do estireno deu origem a um polímero tenacificado de amplo sucesso comercial, o Poliestireno de Alto Impacto (HIPS), que tem ótima resistência ao impacto e apresenta um aumento significativo na tenacidade quando comparado ao PS vítreo. O HIPS é um material obtido a partir da combinação de poliestireno e polibutadieno, sendo que as diferenças estruturais e morfológicas entre os tipos de HIPS resultam de diferenças nos processos de produção e no tipo e teor de borracha (ROVERE *et al.*, 2008).

Usualmente o HIPS é obtido por processo de polimerização em massa/solução. Porém, para certas aplicações, tais como cobertura de superfícies, é necessário que o polímero se apresente sob a forma de látex, ou seja, uma dispersão aquosa de partículas poliméricas submicrométricas. O processo usual utilizado na indústria para obtenção de um látex polimérico é a polimerização em emulsão. No entanto, para tenacificação do poliestireno (PS) é necessário a incorporação de polibutadieno (PB) linear no locus de polimerização (partículas poliméricas), o que não é possível pelo processo de polimerização em emulsão, pois é necessário que ocorra o transporte do PB linear através da fase aquosa até as partículas de polímero em formação.

A polimerização em miniemulsão permite a incorporação de cargas hidrofóbicas em partículas poliméricas submicrométricas dispersas em água, pois não é necessário que ocorra o transporte de compostos hidrofóbicos através da fase aquosa, já que o principal mecanismo de nucleação de partículas é a nucleação das gotas de monômero submicrométricas e o material hidrofóbico, como o PB, a ser incorporado nas partículas pode se encontrar previamente disperso no monômero.

Pela facilidade que a miniemulsão apresenta em incluir cargas hidrofóbicas nas partículas durante a reação, é que se estudou a tenacificação do poliestireno através deste tipo de polimerização, o que deverá gerar partículas submicrométricas de HIPS com propriedades diferenciadas em relação ao HIPS produzido em massa/solução. Vale destacar que não foi encontrado na literatura nenhum trabalho em que tenha estudado este sistema, portanto o objetivo é contribuir para ampliação do conhecimento deste sistema.

## 1.1 OBJETIVO

Esta dissertação tem como objetivo principal estudar a incorporação de PB linear em partículas submicrométricas de PS utilizando a técnica de polimerização em miniemulsão visando a obtenção de HIPS sob a forma de látex.

Como objetivos específicos, podemos destacar:

- Estudar o efeito da concentração de surfactante;
- Estudar o efeito da temperatura.
- Estudar o efeito do tipo de iniciador (hidrossolúvel e organossolúvel);
- Estudar o efeito da massa molar do PB linear utilizado;

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados conceitos envolvidos no processo de polimerização em miniemulsão e sobre o poliestireno de alto impacto (HIPS), foco deste trabalho, além de uma breve descrição sobre polimerização em suspensão para maior entendimento de resultados e discussão. Serão descritos também tipos de dispersores e iniciadores, assim como o papel que cada um no processo, e os fenômenos envolvidos no sistema. Os diferentes tipos de polibutadieno também serão descritos.

### 2.1 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

Polimerização em emulsão é a forma mais comum de se formar látex polimérico. No sistema mais simples, os ingredientes incluem água, um ou mais tipos de monômeros, surfactante e iniciador. Aditivos podem ser acrescentados à reação (agentes de transferência de cadeia, por exemplo) para controlar a massa molar.

Essa polimerização ocorre em meio heterogêneo, via radicais livres, em que um monômero ou mistura de monômeros é polimerizada na presença de uma solução aquosa de surfactante para formar uma dispersão coloidal, o látex. Em alguns casos, o látex assim formado é meramente um produto intermediário, passando ainda por um estágio de coagulação para fornecer o polímero desejado (por exemplo, o PVC). Entretanto, pode-se utilizar o próprio látex, após algum processamento, como produto final (por exemplo, poli (acetato de vinila)).

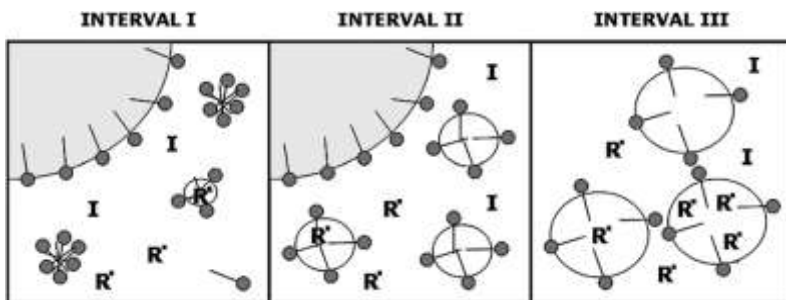
Uma típica reação batelada de polimerização em emulsão contém três intervalos distintos, chamados intervalos I, II e III. Intervalo I é quando ocorre a formação de partículas nanométricas e gotas micrométricas de monômero e tem a presença de surfactante (e micelas se a concentração do surfactante estiver acima da concentração micelar crítica, CMC) (THICKETT and GILBERT, 2007). Inicialmente o sistema é composto por gotas de monômero estabilizadas pelo surfactante, pelas micelas contendo monômero dissolvido e pela fase aquosa. O iniciador se decompõe na fase aquosa em radicais livres, que iniciam a propagação. Estes pequenos radicais oligoméricos entram nas micelas para formar partículas (nucleação micelar ou heterogênea), ou continuam a propagar na fase aquosa até um determinado tamanho

crítico, formando novas partículas poliméricas por precipitação (nucleação homogênea) (DA COSTA, 2008). Sendo assim no intervalo I há o aumento do número de partículas e da taxa de reação, sendo finalizado com o desaparecimento das micelas.

O intervalo II ocorre após a conclusão do período de formação de partículas, nesse estágio partículas de látex já existem; a densidade do número de partículas ( $N_p$ , número de partículas por unidade de volume da fase contínua) permanece constante e as partículas crescem por multiplicação na presença de gotas de monômero. Como a difusão de monômero de uma gota a uma partícula é rápida na escala de tempo de polimerização, as gotículas agem como “depósitos” de monômero que garantem que concentração de monômero dentro de uma partícula seja essencialmente constante (THICKETT and GILBERT, 2007). Como a concentração de monômero é constante e o número de partículas não é alterado, a taxa de polimerização permanece constante.

O intervalo III começa após o esgotamento dessas gotas de monômero, onde o monômero restante contido nas partículas é polimerizado (a reação prossegue até o consumo completo do monômero presente nas partículas de polímero). Como nesta etapa há um decréscimo na concentração de monômero nas partículas, ocorre um aumento da viscosidade das partículas (efeito gel), o que promove um aumento do número médio de radicais por partícula e assim resulta no aumento da taxa de polimerização.

Na Figura 1 é possível observar os três intervalos do mecanismo de polimerização em emulsão.



**Figura 1: Mecanismo de polimerização em emulsão. Moléculas de surfactante (●—), gotículas de monômero de grande porte, micelas (indicado por clusters de moléculas de surfactante no Intervalo I), radicais (R), iniciador (I) e partículas estabilizadas de látex. (Thickett and Gilbert, 2007)**



## 2.2 MINIEMULSÃO

As miniemulsões estão relacionadas às emulsões convencionais em função de ambas consistirem de uma fase monomérica dispersa, uma fase aquosa contínua e um surfactante, o qual proporciona estabilidade coloidal às gotas de monômero e as partículas de polímero em formação. Entretanto, a polimerização em miniemulsão difere da emulsão convencional na sua forma fundamental: na sua preparação e no seu mecanismo, no qual as próprias gotas podem ser o loci da nucleação e polimerização. As pequenas e numerosas gotas fornecem área superficial suficiente para competir eficazmente pelos radicais livres, bem como área superficial ampla para a adsorção de surfactante. Em função da concentração de surfactante livre ser menor que a concentração micelar crítica (CMC), as micelas não são formadas e a nucleação da gota pode tornar-se o mecanismo de nucleação predominante (CASEY, 2009).

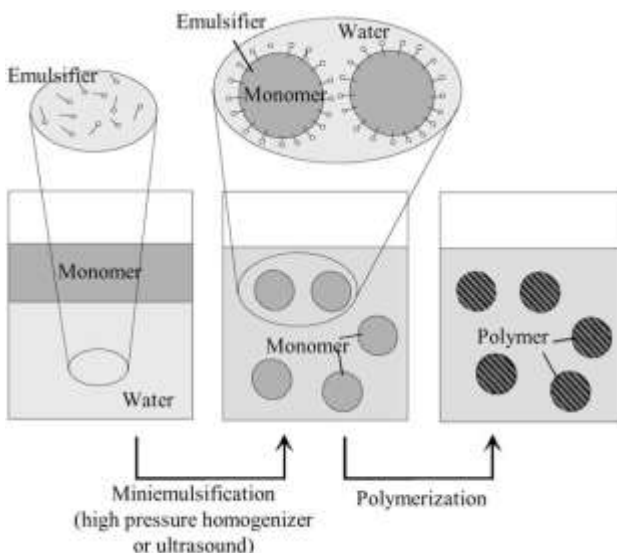
Miniemulsões são classicamente definidas como dispersões aquosas de gotículas de óleo relativamente estáveis, preparadas por um sistema contendo óleo, água, surfactante e co-estabilizador. A instabilidade do sistema, como as degradações por difusão e coalescência são suprimidas pelo co-estabilizador e pelo surfactante, respectivamente. O surfactante mais amplamente utilizado nas reações de miniemulsão é o lauril sulfato de sódio e os agentes co-estabilizadores mais utilizados são o álcool cetílico (CA) e o hexadecano (HD). A escolha correta do co-estabilizador é de suma importância, já que ele permanecerá no polímero final, podendo afetar suas propriedades (COLMÁN, 2008).

Uma grande vantagem deste meio de polimerização é que ele permite incluir qualquer tipo de carga (mineral ou orgânica) no produto final, já que pode ser adicionado diretamente à fase monomérica antes da reação (OUZINEB, 2006). Na Figura 2 encontra-se ilustrado o princípio da polimerização em miniemulsão.

Na primeira etapa do processo de polimerização em miniemulsão, pequenas gotas estáveis de 50-500 nm são formadas pela dispersão de um sistema contendo a fase dispersa (gotas líquidas, óleo), a fase contínua (fase aquosa), um surfactante e um co-estabilizador. Para fazer esta dispersão é necessário aplicar um mecanismo de alta agitação para alcançar um estado estacionário obtido pelo equilíbrio da taxa de quebra e coalescência.

Na segunda etapa, estas gotas são nucleadas e polimerizadas sem alterar suas identidades. Asua (2002) estudou o processo de

miniemulsão e concluiu que a grande vantagem deste processo sob o convencional de emulsão é a redução, ou total eliminação, da necessidade de transporte de massa do monômero na fase aquosa. Tal fato é apenas conquistado se todas, ou quase todas, as gotas de monômeros forem nucleadas e, o autor ainda afirma que isto só ocorre se a área superficial total das gotas for maior que as das micelas e, para tanto requer um tamanho na escala submicrométrica de gotas, o qual é conquistado com um sistema adequado de dispersão.



**Figura 2: Princípio da polimerização em miniemulsão. (ANTONIETTI *et al.*, 2002)**

### 2.2.1 Iniciadores

O termo miniemulsão é usado para sistemas nos quais ocorre, predominantemente, nucleação das gotas e, para tanto, deve-se garantir que as gotas sejam capazes de competir para capturar os radicais formados na decomposição do iniciador, iniciando a polimerização. Podem ser utilizados diferentes tipos de iniciadores, pois como a reação acontece nas gotas submicrométricas com elevada área superficial total, estes podem ser solúveis tanto na fase aquosa como na fase orgânica. Porém, a escolha do tipo de iniciador pode influenciar o tipo de

nucleação, conseqüentemente, afetar a morfologia da partícula em polimerização via miniemulsão. (GHAZALY *et al.*, 2001).

Contudo o uso de iniciadores organossolúveis favorece a nucleação das gotas de monômero, desejada nas reações de polimerização em miniemulsão, em detrimento das nucleações micelar e/ou homogênea. Por outro lado, pode ocorrer a terminação bimolecular “instantânea” dos radicais formados aos pares na decomposição dos iniciadores organossolúveis dentro das gotas monoméricas submicrométricas (ANTONIETTI *et al.*, 2002, SCHORK *et al.*, 2005). CAI *et al.* (2007) estudaram o efeito dos iniciadores persulfato de potássio e 2,2'-azo-bisisobutironitrila nos mecanismos envolvidos na nucleação das partículas poliméricas nos sistemas de polimerização de estireno em miniemulsão usando metacrilato de estearila como co-estabilizador reativo. Foi verificado que enquanto nas reações com persulfato de potássio a nucleação das gotas coexistiu com a nucleação homogênea das partículas de polímero, nas reações com 2,2'-azobisisobutironitrila a nucleação das partículas de polímero ocorreu exclusivamente pelo mecanismo de nucleação das gotas de monômero.

### 2.2.2 Tipos de dispersores

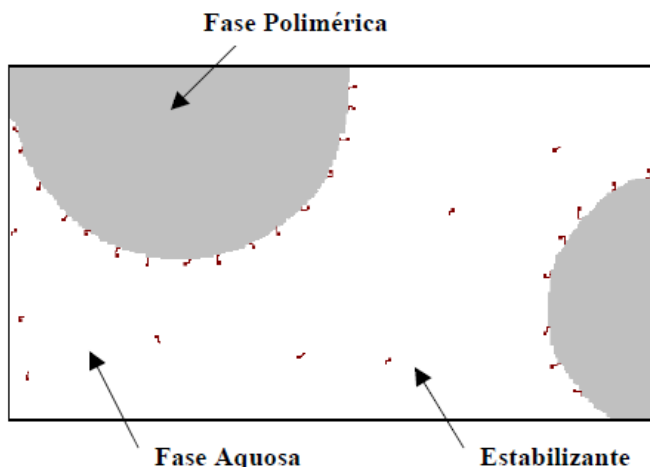
A criação de uma miniemulsão, em essência, envolve a geração de pequenas gotas através de uma combinação inteligente de energia mecânica e manipulação da estabilidade da interface óleo-água.

Existem diferentes métodos para se obter a dispersão de uma miniemulsão. Os mais importantes são sistemas como ultra-som, do tipo rotor-estator, e homogeneizadores de alta pressão. O ultra-som produz ondas ultrasônicas que quebram as gotas por cavitação e geralmente é utilizado para a homogeneização de pequenas quantidades, comum em escala laboratorial, devido ao reduzido campo de atuação das ondas ultrasônicas. Já no homogeneizador mecânico, a dispersão é realizada através da utilização de uma bomba que força o meio através de uma abertura estreita em alta velocidade (OUZINEB, 2006)

## 2.3 SUSPENSÃO

Em um sistema típico de polimerização em suspensão, um ou mais monômeros relativamente insolúveis na água, contendo iniciadores solúveis na fase orgânica, são dispersos na fase aquosa contínua pela combinação de forte agitação e o uso de pequenas quantidades de

agentes de suspensão (estabilizantes) (MACHADO *et al.*, 2007). Uma condição satisfatória de agitação mecânica é suficiente para manter o monômero na forma de gotículas, que são lentamente convertidas de um estado líquido de alta mobilidade para uma mistura altamente viscosa (conversão em torno de 20 a 60%) e, finalmente, para uma partícula de polímero dura. (conversão maior que 70%). Os estabilizadores previnem a coalescência das gotas monoméricas, primeiro e, depois, estabilizam as partículas de polímero, cuja tendência para se aglomerar se torna crítica quando a polimerização avança para o ponto, onde as partículas de polímero se tornam muito viscosas (YUAN, 1991). Na Figura 3 pode-se observar as diferentes fases presentes durante a polimerização em suspensão.



**Figura 3: Polimerização em suspensão (PINTO, 2006)**

O iniciador deve ser organossolúvel e usam-se estabilizantes para evitar a coalescência das gotículas viscosas do monômero-polímero em suspensão. As partículas formadas são relativamente grandes (tipicamente na faixa de 20 a 500  $\mu\text{m}$ ) e a separação do produto final por sedimentação é fácil, não sendo necessário adicionar emulsificantes e nem agentes que previnam e/ou promovam a coagulação, de maneira que os níveis de impureza e aditivação no produto final são usualmente muito baixos. O produto final é obtido na forma de partículas esféricas de tamanho e forma relativamente homogêneos (MACHADO *et al.*, 2007).

YUAN *et al.* (1991) apresentam uma revisão extensa sobre polimerização em suspensão e estes autores classificam três diferentes tipos de processos de polimerização em suspensão: polimerização em pelotas; polimerização em meio precipitante; polimerização em suspensão-massa. O poliestireno de alto impacto (HIPS) pode ser obtido via polimerização em suspensão-massa. Esse é um processo em dois estágios. No primeiro estágio a borracha polibutadiênica é dissolvida em uma mistura líquida de monômero graftizante. A mistura é polimerizada inicialmente em um processo em massa. Quando a conversão atinge 25-30%, a massa reacional altamente viscosa é transferida para um reator em suspensão cheio com água contendo estabilizante. A reação prossegue até que a conversão desejada seja atingida (PINTO, 2006).

## 2.4 POLIBUTADIENO

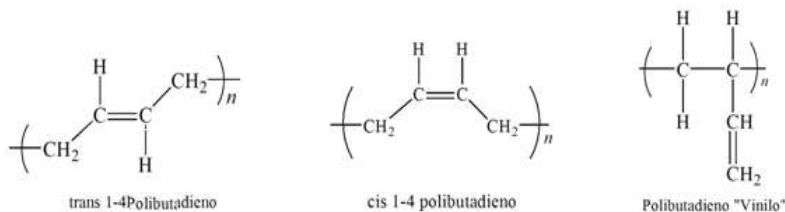
Hoje, das borrachas sintéticas consumidas mundialmente, o polibutadieno fica atrás somente do copolímero estireno-butadieno, com um consumo anual de dois milhões de toneladas. O polibutadieno pode ser produzido com sistemas catalíticos diferentes e seu maior mercado consumidor é a indústria de pneus. Outras aplicações são modificação de plásticos, bolas de golfe, solados de calçados e artigos técnicos industriais como mangueiras e correias.

O polibutadieno é um homopolímero do 1,3-butadieno e é polimerizado por processos em solução na presença de catalisadores, esses catalisadores podem ser metálicos, na forma de sal, ou compostos organometálicos. Dependendo do catalisador e do processo utilizado, o polibutadieno obtido pode ter estereorregularidade diferentes (DI LORENZO, 2009). Nos processos industriais para produção de polibutadieno em solução, utiliza-se a catálise de coordenação, mais especificamente complexos com metais de transição, como cobalto (PB-Co) e neodímio (PB-Nd) (ROVERE *et al.*, 2008)

Cinco tipos de estruturas isoméricas podem ser formados pela polimerização do 1,3 butadieno: 1,2-vinila-isotático, 1,2- vinila-sindiotático, 1,2-vinila-atático, 1,4-cis e 1,4-trans, na

Figura 4 pode-se observar as três principais estruturas do PB. O tipo de estrutura isomérica determina as características físicas, as propriedades e as conseqüentes aplicações do polibutadieno. O mais importante dos isômeros do polibutadieno é o 1,4- cis que é um elastômero a temperatura ambiente, e após aditivação tem propriedades semelhantes às da borracha natural. Esse polibutadieno pode ser ainda

classificado em baixo 1,4-cis, médio 1,4-cis e alto 1,4-cis, em função do teor de unidades repetitivas 1,4-cis (Tabela 1). As suas excelentes propriedades elastoméricas fizeram com que se tornasse um material de grande importância econômica e estratégica (NUNES *et al*, 2005).



**Figura 4: Estruturas do polibutadieno**

**Tabela 1: Características físicas e aplicações dos diferentes tipos de polibutadieno**

<b>Tipos de polibutadienos</b>	<b>Características físicas do polímero a temperatura ambiente e aplicações</b>
Baixo 1,4-cis (< 91% de unidades 1,4 cis) Médio 1,4-cis (92 a 96% de unidades 1,4 cis) Alto 1,4-cis (> 97% de unidades 1,4 cis)	Após aditivação tem aplicação semelhante à da borracha natural, principalmente na fabricação de pneus (com bom desempenho em climas frios); em correias transportadoras, solados para calçados, isolante para cabos, fios, brinquedos, bolas de golfe.
Alto 1,4-trans	Utilização restrita somente para reforço de pneus, pois é um Termoplástico altamente cristalino e com alto ponto de fusão.
1,2-vinila-isotático	Polímero cristalino, sem aplicação comercial significativa.
1,2-vinila-sindiotático	Polímero cristalino, combina as propriedades de plástico e borracha. Utilizado na fabricação de fibras de carbono ou grafite.
1,2-vinila-atático	Elastômero amorfo, utilizado principalmente em formulações para pneus.

Métodos como Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e titulometria, são utilizados para quantificação do teor do isômero cis no polibutadieno. Os polibutadienos de alto-cis tendem a gerar HIPS com menor grau de entrecruzamento na fase borracha, favorecendo a resistência ao impacto e a ductilidade. Por outro lado, tendem a gerar menor nível de graftização, o que pode se refletir negativamente sobre a morfologia e, até mesmo, comprometer as propriedades mecânicas.

## 2.5 POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO (HIPS)

O poliestireno (PS) à temperatura ambiente é um polímero vítreo e apresenta baixa absorção de energia sob impacto devido à ausência de mobilidade local de segmentos de cadeia. O reforço com elastômeros é reconhecidamente a técnica mais utilizada por grande parte das indústrias para aumentar a resistência à fratura e a tenacidade dos materiais, ou seja, sua resistência ao impacto.

A tenacificação da matriz vítrea de poliestireno (PS) pela adição de borracha polibutadiênica, que tem como consequência um aumento de sua resistência ao impacto, origina um polímero com características singulares, o Poliestireno de Alto Impacto (HIPS). Durante a polimerização in situ de estireno em uma solução de borracha, ocorre a formação de cadeias graftizadas de poliestireno no polibutadieno, as quais aumentam a interação interfacial borracha-PS. O HIPS é um material com ampla aplicação na indústria de embalagens e, principalmente, em gabinetes de refrigeradores, a chamada linha branca.

A morfologia é um dos principais fatores responsáveis pelo elevado desempenho mecânico do HIPS. Ainda que o HIPS possa ser produzido por polimerização em emulsão, o processo comercial atualmente utilizado é o de polimerização em massa, no qual a borracha é solubilizada pelo monômero estireno, também podendo ser considerado um processo em solução.

### 2.5.1 O processo

O primeiro estudo documentado sobre a tenacificação do PS data de 1927, sendo uma patente de processo de produção de PS tenacificado a partir da polimerização de estireno em uma solução de borracha no

próprio monômero. O processo não obteve sucesso comercial, uma vez que o produto formado era reticulado, não ocorrendo inversão de fases.

Desenvolvimentos posteriores feitos pela empresa Dow Chemical Company, nos anos 40 e 50, resultaram em produtos comerciais de PS e copolímeros estireno-butadieno (SBR) obtidos em processo de emulsão, os quais passaram a ser chamados de Poliestireno de Alto Impacto (HIPS).

A partir de 1960, as borrachas do tipo SBR preferencialmente incorporadas ao PS passaram a ser substituídas por polibutadieno (PB), devido à obtenção de HIPS com propriedades mecânicas sob impacto superiores, especialmente pela ocorrência de uma maior graftização e entrecruzamento da borracha (GRASSI *et al.*, 2001).

Hoje, o HIPS é produzido basicamente por duas variantes: em batelada e em processo contínuo. A pré-polimerização (anterior a completa inversão de fases) é igual nos dois processos. Depois da completa pré-polimerização, a polimerização continua em suspensão na batelada e em solução no processo contínuo.

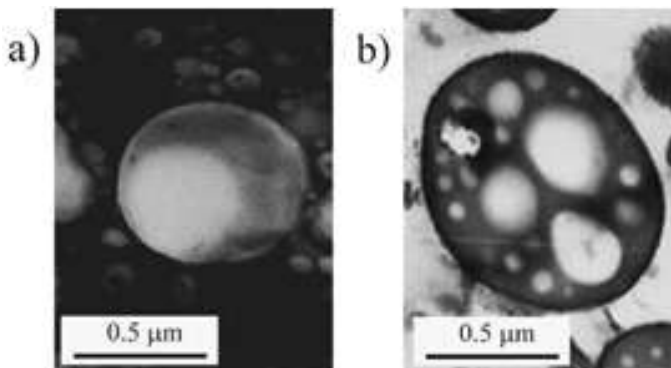
Na maioria dos processos de produção do HIPS, o PS é polimerizado na presença de 5 a 10% de polibutadieno. Além disso tem-se a presença de um iniciador, um antioxidante para prevenir a degradação da borracha e, possivelmente, um agente de transferência de cadeia para controlar o comprimento das cadeias de PS. Além disso um óleo mineral ou um solvente são incorporados para reduzir a viscosidade do sistemas nas conversões mais altas (MEIRA *et al.*, 2007)

#### 2.5.1.1 Processo contínuo

O processo contínuo envolve quatro estágios: dissolução, pré-polimerização, finalização e devolatilização. No estágio de dissolução a borracha é dissolvida no monômero a temperaturas relativamente baixas ( $\approx 70^{\circ}\text{C}$ ) para minimizar a polimerização térmica.

Na pré-polimerização a temperatura fica entre 100 e 150°C. A solução de borracha é polimerizada a conversões de 20 a 30% (MARTIN *et al.*, 2003). Os iniciadores, que podem ser mono ou bifuncionais, têm um tempo de meia vida de forma que são principalmente consumidos na pré-polimerização. Dois importantes processos aparecem: a separação de fases e a inversão de fases. Entre a separação e a inversão de fases a fase contínua é rica em borracha e a fase dispersa é rica em PS. A inversão de fases ocorre entre 5 e 25% de conversão (MEIRA *et al.*, 2007). Observa-se a inversão de fases na Figura 5 através de microscopia de transmissão eletrônica (TEM).





**Figura 5: Evolução da morfologia da partícula durante a pré-polimerização. a) Micrografia um pouco antes da inversão de fases, b) micrografia logo depois da inversão de fases (MEIRA *et al.*, 2007).**

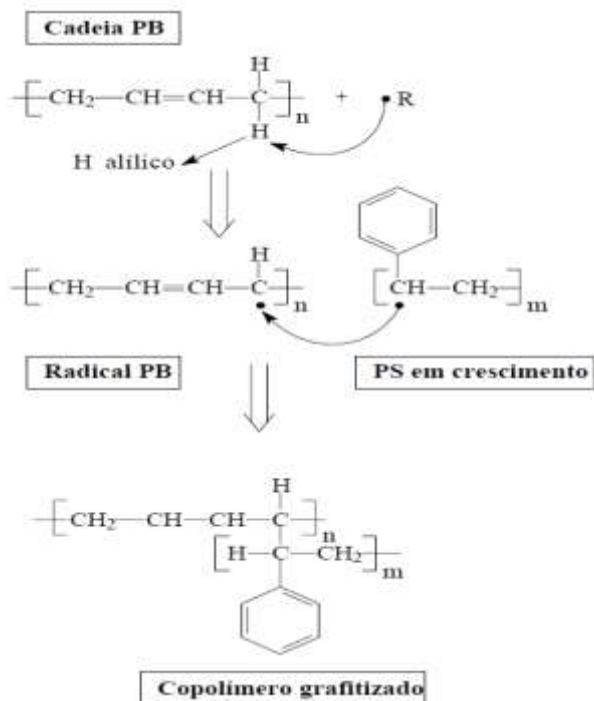
Depois da inversão de fases, a fase rica em PS passa a ser a fase continua e o PB passa a ser a fase dispersa. Na pré-polimerização é muito importante que se tenha um controle da temperatura e da agitação, já que as duas influenciam nessa inversão de fases. O copolímero de estireno-butadieno grafitizado formado na fase inicial da pré-polimerização reduz a tensão interfacial, promove a inversão de fases e controla o tamanho da partícula.

A finalização é feita em torno de 180°C, e seu único objetivo é aumentar a conversão e assim melhorar a eficiência econômica do processo, neste estágio a conversão passa de 90% (MARTIN *et al.*, 2003). O sistema é suavemente agitado para evitar a destruição da morfologia das partículas. Na finalização a morfologia das partículas é pouco alterada e a maioria dos radicais livres primários são gerados pela decomposição térmica do monômero, neste estágio também há um considerável aumento da viscosidade do sistema.

Por último a devolatilização atinge uma temperatura aproximada de 250°C e tem por objetivo remover monômero residual e solvente.

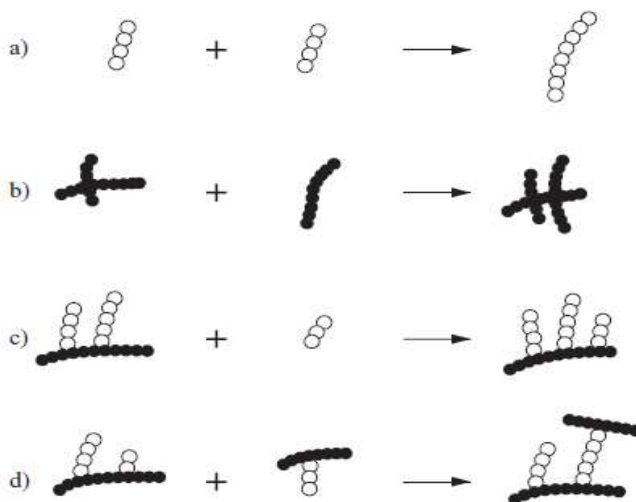
### **2.5.2 Graftização e entrecruzamento**

A graftização do PB é iniciada pela abstração de hidrogênios alílicos da sua cadeia macromolecular por radicais livres gerados no meio seguida da adição de um macrorradical de PS em crescimento, conforme representado esquematicamente na Figura 6.



**Figura 6: Mecanismo de formação do copolímero grafitizado PB-PS, onde R = qualquer radical formado no meio reacional (GRASSI *et al.*, 2001)**

Na ausência do monômero estireno, somente o aquecimento não induz à formação de ligações cruzadas (entrecruzamento) no PB, o que demonstra que as duplas ligações presentes na cadeia do PB não participam diretamente da graftização ou da formação de ligações cruzadas durante a polimerização térmica do estireno na formação do HIPS. A adição de um macrorradical de PS na cadeia de PB leva principalmente à formação de PB graftizado, com estrutura em “T” em detrimento de outras estruturas. A incorporação de uma ou mais cadeias de PS na cadeia de PB pode ocorrer através de diferentes possibilidades de combinação de segmentos ou blocos radicais de PS com os macrorradicais de PB, conforme ilustrado na Figura 7(c e d), observando-se a formação de copolímeros graftizados com estrutura em “T” e “H”, respectivamente. Pode ainda haver a combinação entre macrorradicais de PS e de PB, com formação de PS homopolímero (Figura 7a) e PB com ligações cruzadas (Figura 7b).



Possíveis combinações de macrorradicais na obtenção de: (a) PS livre; (b) PB reticulado; (c) copolímero graftizado em “T” e (d) copolímero graftizado em “H”, onde ○ = unidade estirênica, ● = unidade butadiênica e ●○ = sítio de graftização

**Figura 7: Graftização e entrecruzamento (GRASSI *et al.*, 2001)**

O PS homopolímero é produzido essencialmente através do mecanismo de terminação por combinação de macrorradicais de PS, enquanto os macrorradicais de PB podem reagir entre si, levando à formação de um PB com diferentes graus de entrecruzamento. O copolímero PB-PS graftizado pode ser formado pela combinação entre cadeias radicais de PB e um ou mais macrorradicais de PS, caracterizando a graftização em “T”, responsáveis pela melhor adesão superficial entre a matriz de PS e a partícula borrachosa no HIPS. O PB graftizado ainda pode ser formado pela combinação de duas cadeias de PB graftizadas com radicais de PS em crescimento, levando à formação de graftização em “H”. Essa combinação também pode ser considerada como uma espécie de entrecruzamento que envolve as cadeias de PS e aumenta a rigidez do sistema (GRASSI *et al.*, 2001). As ligações cruzadas proporcionam estabilidade morfológica às partículas de borracha. O grau de entrecruzamento não deve ser muito alto de forma a não comprometer a propriedade de resistência ao impacto do HIPS.

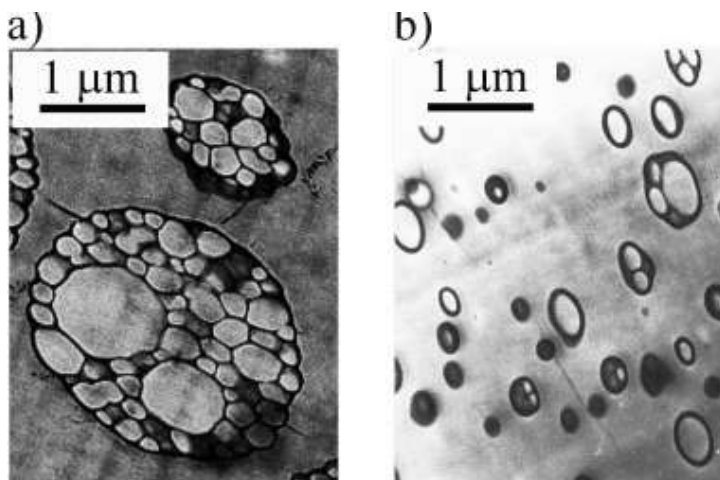
A formação do PS graftizado é detectada quando a conversão do estireno alcança 2%. A formação do PS homopolímero ocorre durante toda a polimerização. Em média, cerca de 80% do estireno é convertido em PS homopolímero e 20% é graftizado nas cadeias de PB, em outras palavras, a formação do PS é quatro vezes mais rápida que a graftização. Além disso, as cadeias de PS graftizadas nas de PB são menores que as de PS homopolímero. Tanto a graftização quanto o entrecruzamento da borracha aumentam com a temperatura de polimerização e com a conversão. Com o aumento da conversão, a graftização e, consequentemente, o entrecruzamento da borracha são favorecidos em relação à homopolimerização do estireno simplesmente porque os sítios de graftização nas cadeias de PB tornam-se progressivamente mais disponíveis em relação ao monômero estireno (GRASSI *et al.*, 2001).

A eficiência da borracha na tenacificação do HIPS é maior com o aumento da graftização e a redução do grau de entrecruzamento (CHOI *et al.*, 2000). A melhor maneira de maximizar a graftização e minimizar o entrecruzamento é manter a polimerização em alta conversão à baixa temperatura. Para uma mesma fração volumétrica da fase tenacificadora, verifica-se que, quanto menor o grau de entrecruzamento, maior será a resistência ao impacto do HIPS. Um grau de entrecruzamento baixo permite que as partículas de borracha sejam mais deformáveis e hábeis no processo de relaxação, absorvendo melhor a energia do impacto. Quanto ao índice de graftização, verifica-se que, quanto maior este for, maior será a interação entre as fases vítrea e borrachosa e, portanto, maior será a resistência do material ao impacto (GRASSI *et al.*, 2001).

### 2.5.3 Morfologia

As diferenças estruturais e morfológicas entre resinas de HIPS resultam de diferenças nos processos de produção e no tipo e teor de borracha. Existe uma grande variedade de tipos ou *grades* de HIPS disponíveis comercialmente. Os mais comuns possuem tamanho médio de partícula de borracha de até 5µm de diâmetro e morfologia do tipo *salami*, que pode ser observada na Figura 8a. Essa morfologia consiste de partículas de diferentes tamanhos, com subinclusões de PS envoltos por uma membrana de borracha, dispersas numa matriz de PS e é típica de HIPS obtido em processo de polimerização em massa. Normalmente, a morfologia do tipo salame não é transparente devido à diferença no índice de refração entre o PS e as fases borrachosas (MEIRA *et al.*, 2007).

A morfologia do HIPS obtido através de processo de polimerização em emulsão geralmente apresenta partículas de borracha esféricas com estrutura do tipo *core shell*, isto é, partículas compostas por um núcleo de PS (*core*) revestido por uma membrana de PB (*shell*), Figura 8b. Essa morfologia não afeta significativamente a transparência do HIPS, sendo uma resina semitransparente utilizada na fabricação de embalagens. As partículas de PS recobertas por borracha são da ordem de  $0,2\mu\text{m}$  de diâmetro, o HIPS com tamanho de partícula de borracha dessa ordem não apresenta a mesma tenacidade à fratura que o HIPS com morfologia tipo salame e apresenta uma resistência ao impacto apenas levemente superior àquela do PS homopolímero (GRASSI *et al.*, 2001).



**Figura 8:** Típica morfologia de HIPS. a) morfologia do tipo *Salami*, b) morfologia do tipo *Core-Shell* (MEIRA *et al.*, 2007).

#### 2.5.4 Tenacificação

O mecanismo de microfissuramento é sem dúvida o principal responsável pela absorção e dissipação de energia de impacto no HIPS. Na Figura 9 é possível observar o que acontece quando o HIPS é submetido a uma energia de impacto. As partículas de borracha absorvem a energia de impacto atuando como iniciadores ou

nucleadores de microfissuras ou agindo como terminadores de microfissuras, evitando a transformação rápida das microfissuras em fratura.

Quando o HIPS é submetido a uma energia de impacto, parte dessa energia é dissipada pela borracha sob a forma de calor, pela vibração térmica de seus átomos e pelos movimentos de relaxação de segmentos da macromolécula. A energia restante é dissipada na formação de diversas microfissuras na interface da matriz de PS com a borracha. Essas microfissuras irão propagar-se até encontrar uma nova partícula de borracha na qual a energia irá novamente ser dissipada sob forma de calor e novas microfissuras poderão ser nucleadas, num processo de redistribuição da energia de impacto.



**Figura 9: Mecanismo de absorção de impacto do HIPS através de microfissuramento (GRASSI *et al.*, 2001)**

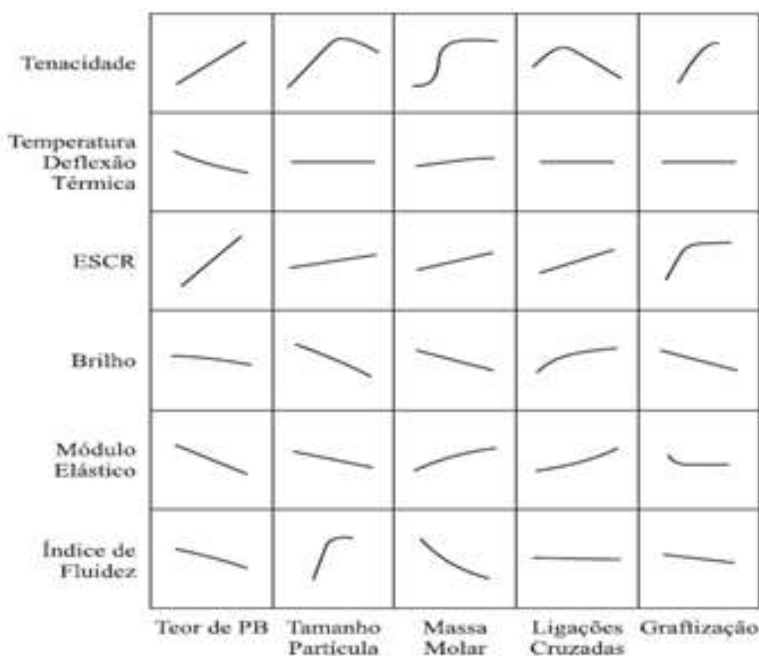
Como fatores que aumentam a formação de microfissuras aumentando também a absorção de energia ao impacto, estão a boa adesão borracha-matriz, o correto tamanho das partículas, já que partículas pequenas (tamanho menor que  $1\mu\text{m}$ ) são menos eficientes na tenacificação que partículas de tamanhos entre  $2\text{-}5\mu\text{m}$  (DAGLI *et al.*, 1995), o alto teor e a baixa Tg da borracha, a morfologia esférica das partículas tenacificadoras e o alto coeficiente de expansão térmica da borracha.

### 2.5.5 Propriedades

A resina de HIPS apresenta propriedades superiores às das do PS convencional, como maior resistência ao impacto e melhor

ductilidade. As propriedades requeridas para o HIPS, principalmente a resistência ao impacto, são dependentes de fatores como teor e tipo de borracha, tamanho e morfologia das partículas de borracha, volume da fase tenacificadora, grau de entrecruzamento e graftização, massa molecular e distribuição de massas molares da fase PS, comportamento viscoelástico da borracha e grau de adesão entre borracha e matriz. Como as variáveis que afetam as propriedades não são independentes, a otimização de uma propriedade pode ser obtida em detrimento de outra (GRASSI *et al.*, 2001).

A Figura 10 mostra um quadro resumo da variação de algumas propriedades do HIPS em relação a características estruturais da fase gel ou borracha, como teor e grau de entrecruzamento de PB, graftização, tamanho de partícula, e em relação à massa molar da matriz.



**Figura 10: Relação qualitativa das propriedades do HIPS, propriedades físicas (lado esquerdo) versus propriedades químicas (parte inferior), (MEIRA *et al.*, 2007).**

É possível observar que a tenacidade do HIPS é a propriedade que mais varia em função das modificações da fase borracha, apresentando um acréscimo significativo, com exceção do aumento do número de ligações cruzadas. Já o módulo elástico tende a diminuir somente quando há um aumento do teor e tamanho da partícula de borracha, o que diminui a rigidez do material. A temperatura de deflexão térmica não sofre influência com a variação da maioria das variáveis, mas somente com o aumento do teor de borracha, afinal é uma propriedade que depende mais significativamente da fase contínua, que é responsável pela rigidez do material. O brilho tende a diminuir com a introdução de borracha, com exceção do caso em que o número de ligações cruzadas aumenta. Essa propriedade é geralmente melhorada pelo uso de partículas pequenas de borracha ( $< 1 \mu\text{m}$ ). O índice de fluidez do HIPS diminui sensivelmente com o aumento da massa molar da matriz e, por outro lado, aumenta à medida que o tamanho da partícula de borracha aumenta. O ESCR (*environmental stress cracking resistance*) aumenta sempre que ocorre um incremento no valor das características estruturais avaliadas (GRASSI *et al.*, 2001).

A propriedade de resistência química do HIPS é muito importante em função de sua larga aplicação na indústria de embalagens e na fabricação de gabinetes de refrigeradores. As embalagens de HIPS podem sofrer ataque químico dos alimentos e apresentar perda de suas propriedades físico-mecânicas. No caso de refrigeradores, o gabinete em HIPS tem contato com a espuma de poliuretana responsável pelo isolamento térmico do gabinete e, portanto, pode sofrer ataque do agente de expansão da espuma, normalmente gás freon ou ciclopentano (CHO *et al.*, 1997).

Um dos efeitos do contato do HIPS com determinadas substâncias químicas, associado a tensões existentes no material, origina o *environmental stress cracking* (ESC). Estima-se que tal fenômeno seja responsável por cerca de 20% das falhas por ruptura dos diversos materiais plásticos em circulação (HOUGH e WRIGHT, 1996). Basicamente, o ESC é o resultado da combinação da ação de um agente químico e de tensões externas ou residuais internas no material, originadas principalmente durante o seu processamento. O ESC pode ser explicado em termos de efeito plastificante ou do mecanismo de redução de energia superficial. Baseado na teoria da plastificação, a ruptura pode ocorrer através da concentração de tensão em um ponto originada pela difusão de pequenas moléculas do agente agressor. A teoria da redução da energia superficial sugere que um agente químico de baixa tensão superficial adere à superfície do polímero e reduz a energia total da



superfície, permitindo a formação e o crescimento de poros que darão origem mais facilmente às microfissuras. O ESC está relacionado com a diferença no parâmetro de solubilidade entre polímero e agente químico, sendo que, quanto mais próximos esses valores, maior a probabilidade de ocorrer o fenômeno (ARNOLD, 1995). O ataque químico no material pode produzir efeitos variados, como dissolução de material polimérico, ruptura da peça ou formação de uma região translúcida ou opaca.

A propriedade de resistência à tensão pode ser aperfeiçoada pela diminuição do tamanho de partículas e teor de borracha, pelo aumento do grau de entrecruzamento da borracha e pelo aumento da massa molecular do PS da matriz. Uma maior elongação pode ser obtida pelo aumento do diâmetro médio das partículas e teor de borracha, ou pela diminuição do grau de entrecruzamento da borracha.

## 2.5.6 Aplicações

As resinas comerciais de HIPS têm sido usadas tanto em processos de moldagem por injeção como por extrusão. Geralmente, as resinas que apresentam baixa viscosidade do fundido são usadas em aplicações que utilizam moldagem por injeção, e as resinas com alta viscosidade do fundido são mais apropriadas para aplicações provenientes de processos de extrusão. Outras aplicações que vem ganhando espaço encontram-se na indústria de embalagens para alimentos e, em fase incipiente, na moldagem de peças maiores, como gabinetes para geladeiras, que utilizam a termoformagem.

O HIPS, por sua maior resistência ao impacto, é usado em peças de maior exigência física em relação ao PS não tenacificado. É usado em artigos industriais, como peças de máquinas e veículos, caixas para rádio, televisão e microcomputadores, grades de ar condicionado, peças internas e externas de aparelhos eletrônicos, de telecomunicações, cabos e armações para guarda-chuvas, gabinetes para geladeira. Na Tabela 2 é possível observar a cota estimada do consumo global de HIPS.

Também é utilizado na indústria calçadista (saltos) e na de embalagens de proteção contra choque, bem como em artigos de linha, como para cozinha e higiene, além de pratos, talheres, copos de café, água, refrigerantes e iogurte, utensílios diversos como brinquedos, jogos e artigo descartáveis.

**Tabela 2: Venda de HIPS por segmento de mercado**

<b>Segmentos</b>	<b>Cota estimada do consumo global de HIPS (%)</b>
Embalagens descartáveis	32
Eletrodomésticos e eletroeletrônicos	18
Brinquedos e recreação	14
Utensílios domésticos	5
Móveis	3
Construção civil	9
Diversos	19

(Adaptado de MARTIN *et al.*, 2007)

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Com o objetivo de facilitar a compreensão da metodologia serão descritos a seguir os reagentes, equipamentos e procedimentos experimentais utilizados neste trabalho. Os métodos utilizados na caracterização do polímero produzido também serão apresentados nesta seção.

#### 3.1 REAGENTES

Neste trabalho, tanto nas reações de polimerização via miniemulsão quanto nas reações via suspensão foram utilizados os reagentes apresentados neste item.

Como meio disperso utilizou-se o monômero estireno com concentração de inibidor p-terc-butilcatecol de 12 mg/L e grau de pureza superior a 99,5%. Já como meio contínuo foi utilizada água destilada.

Avaliaram-se os seguintes iniciadores: o persulfato de potássio (KPS), solúvel na fase aquosa, o peróxido de benzoila (BPO) e o 2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN), solúveis na fase orgânica, todos da marca Vetec Química LTDA com grau de pureza P.A. Como surfactante utilizou-se o lauril sulfato de sódio (SLS), aniônico, fornecido pela empresa Vetec Química LTDA, em qualidade P.A. O co-estabilizador utilizado foi o hexadecano (HD) fornecido pela empresa Vetec Química LTDA e com grau de pureza superior a 99%.

A incorporação de polibutadieno foi feita utilizando-se três tipos de polibutadieno: dois tipos diferentes de polibutadieno fornecidos pela Innova S.A., um de massa molar  $M_w 543 \times 10^3$  g/mol (PB<sub>1</sub>) e outro denominado baixo cis de  $M_w 285 \times 10^3$  g/mol (PB<sub>2</sub>), e um polibutadieno fornecido pela Sigma Aldrich de baixa massamolar,  $M_w 7,55 \times 10^3$  g/mol (PB<sub>3</sub>). Finalmente, como agente tamponante foi utilizado bicarbonato de sódio, NaHCO<sub>3</sub>, da marca Nuclear e como estabilizante foi utilizado a polivinilpirrolidona K90 (PVP). Todos os reagentes descritos acima foram utilizados como recebido.

#### 3.2 INCORPORAÇÃO DO POLIBUTADIENO

Avaliou-se a incorporação de polibutadieno a fase monomérica. Três tipos de polibutadieno, já citados, foram adicionados ao estireno.

Com o objetivo de incorporar diferentes quantidades de polibutadieno ao estireno realizou-se para os experimentos o procedimento que segue: pesou-se o polibutadieno em um béquer de massa conhecida, como também, o estireno, adicionando-o ao polibutadieno. A dissolução foi realizada sob-agitação mecânica de 700 rpm e aquecimento em banho a 60°C durante aproximadamente 4 horas. Apenas para o PB3 de baixa massa molar a temperatura foi ambiente com agitação magnética durante aproximadamente 2 horas. Ao final, pesou-se o béquer com o intuito de verificar a massa de estireno evaporada. Adicionou-se essa massa a mistura a fim de se completar a massa inicial e manter-se a fração mássica de cada componente, agitou-se por um breve instante até que a mistura ficasse homogênea novamente. Após, o produto foi devidamente fechado e armazenado em geladeira para posterior utilização nas reações via miniemulsão ou suspensão.

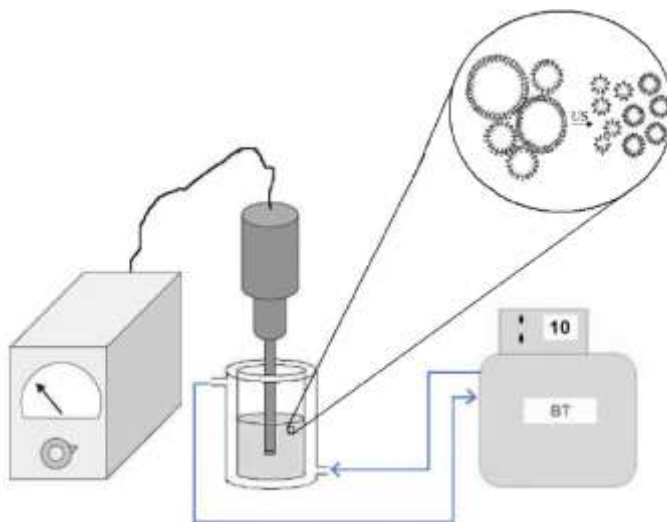
### 3.3 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

#### 3.3.1 Equipamentos

A seguir serão apresentados os dois equipamentos avaliados para o preparo das miniemulsões.

##### 3.3.1.1 Ultra-Som

Numa das etapas do preparo da miniemulsão foi utilizado o homogeneizador Fisher Scientific, Sonic Dismembrator Model 500. Este equipamento é constituído de um gerador, um conversor e uma sonda, através da qual são emitidos ondas produzindo uma cavitação no sistema que resulta no rompimento das gotas. A Figura 11 mostra o equipamento utilizado para o processo de ultrasonificação antes das reações de polimerização em miniemulsão.



**Figura 11:** Esquema simplificado da etapa de ultrasonificação (STEINMACHER, 2010)

### 3.3.1.2 Ultra Turrax

Em algumas reações avaliou-se também o uso do homogenizador do tipo mecânico (rotor estator) modelo IKA T25 digital ULTRA TURRAX aliado ao uso da sonda de ultra-som, para o preparo das miniemulsões. O ultra turrax é constituído por um sistema de cisalhamento que produz um fluxo turbulento com velocidade de rotação na faixa de 4000 até 24000 rpm, e tem influência no tamanho de partículas com relação ao uso apenas do Ultra - som.

### 3.3.2 Miniemulsão

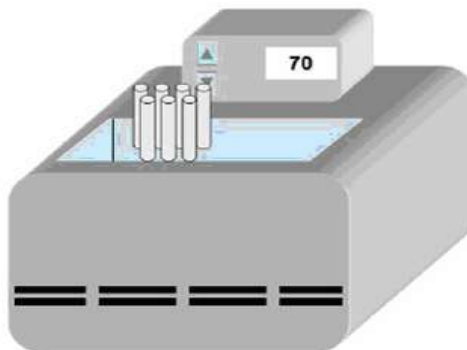
As reações de polimerização do estireno foram realizadas com o objetivo de se formar o poliestireno de alto impacto (HIPS) a partir da miniemulsão. A miniemulsão foi formada a partir da fase orgânica, composta pelo PB dissolvido no estireno e co-estabilizador, podendo também conter o iniciador quando organossolúvel. A fase aquosa contendo água, surfactante, agente tamponante e iniciador quando hidrossolúvel.

Inicialmente foi preparada a fase aquosa através de agitação magnética, separando-se uma alíquota de água da formulação para a

dissolução do iniciador hidrossolúvel (KPS) e do agente tamponante ( $\text{NaHCO}_3$ ). A fase orgânica foi agitada magneticamente por 20 minutos. Em seguida, as fases aquosa e orgânica foram misturadas, podendo ser por processo mecânico ou magnético, dependendo da massa molar do PB. Para os dois polibutadienos de alta massa molar, com o objetivo de facilitar a formação de nanopartículas, utilizou-se o ultraturrax por 40 minutos chegando a 12000 rpm. A fim de se evitar evaporação do monômero e aquecimento da mistura essa agitação foi feita em banho de gelo. Para as miniemulsões com PB de baixa massa molar foi realizada agitação magnética durante 15 minutos.

A etapa seguinte do processo foi a ultrasonificação (Fisher Scientific, Sonic Dismembrator Model 500) com amplitude de 70% por um período variando de 2 a 16 minutos com pulsos (10 segundos com pulsos e 5 segundos sem pulsos), resultando na maioria das preparações uma potência em torno de 50W, sendo que esse valor varia com a viscosidade da miniemulsão. A ultrasonificação foi realizada em recipiente encamisado com circulação de água na temperatura de 20°C para evitar o aumento da temperatura. Uma vez terminado o processo de ultrasonificação, foi adicionado o iniciador KPS e o agente tamponante. O meio reacional foi distribuído em ampolas e estas foram inseridas em banho termostático para o processo de polimerização. As reações de polimerização em miniemulsão foram realizadas a temperatura constante de 70°C ou 80°C.

A Figura 12 apresenta um esquema da unidade experimental. As reações em ampolas foram realizadas sem introdução de nitrogênio e sem agitação. Este último fato não foi prejudicial às reações devido ao pequeno volume tanto de miniemulsão por ampola, quanto da própria ampola.



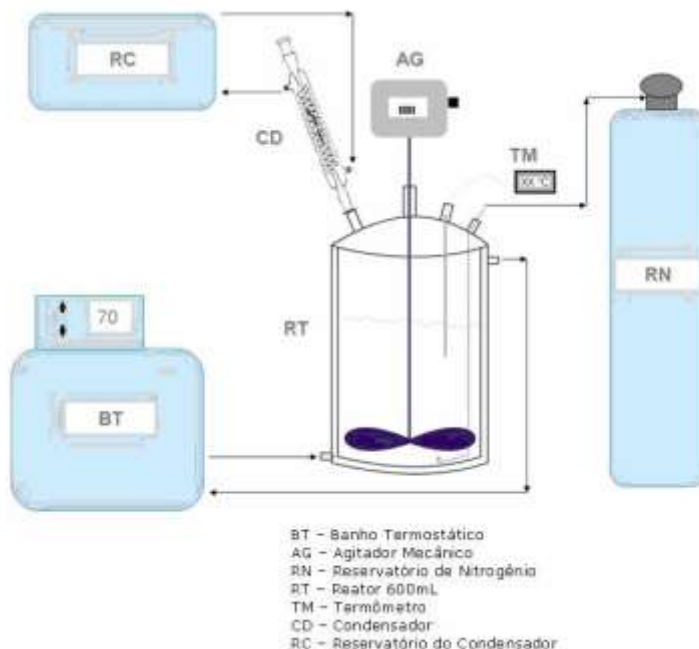
**Figura 12: Representação da unidade experimental das miniemulsões realizadas em ampolas (COLMÁN, 2008)**

### **3.3.3 Suspensão**

As reações de polimerização em suspensão foram realizadas com o objetivo de comparar posteriormente o produto obtido com o da miniemulsão. Para tanto, primeiramente a fase orgânica, composta pelo monômero, já dissolvido o polibutadieno, e o iniciador, foi agitada magneticamente por 30 minutos. A fase aquosa, composta por água e ácido ascórbico, foi agitada mecanicamente por 20 minutos em um reator de vidro encamisado a temperatura constante com injeção de nitrogênio.

A fase orgânica foi então adicionada ao reator que mantinha 40°C. A temperatura foi programada para atingir 70°C ou 80°C dependendo da reação. Nessa temperatura foi adicionado o estabilizante, PVP. A reação ocorreu sob agitação mecânica em torno de 630 rpm. Após o término da reação, as partículas de HIPS foram lavadas com água destilada e secas a temperatura ambiente.

A Figura 13 representa um esquema da unidade experimental.



**Figura 13: Esquema da unidade experimental com reator tipo tanque agitado encamisado (COLMÁN, 2008)**

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO

Com a finalidade de se avaliar a eficácia do processo de polimerização, bem como, as características do polímero formado, algumas análises qualitativas e quantitativas se tornaram necessárias. A seguir será descrita a metodologia utilizada em cada uma dessas análises.

#### 3.4.1 Conversão obtida por Gravimetria

A conversão foi obtida através de dados gravimétricos, onde uma alíquota da amostra foi retirada periodicamente e a reação imediatamente interrompida com a adição de hidroquinona (em solução de 1% em massa) em cápsulas de alumínio previamente pesadas.



A conversão gravimétrica ( $X_{grav}$ ) é a razão entre a massa do polímero presente no reator e a massa de monômero alimentada. A massa de polímero é calculada a partir do resíduo seco obtido pela evaporação de uma amostra de látex em uma estufa com convecção forçada por volta de 48 horas a uma temperatura constante de 60°C. Para calcular a massa de polímero é necessário subtrair a massa de hidroquinona adicionada e a fração de sólidos não poliméricos, tais como, iniciador, surfactante e coestabilizador, presentes no resíduo seco, como apresenta Equação 1.

$$W_p = \frac{Rs - Hid}{La} - W_{snp} \quad \text{Equação 1}$$

onde,  $W_p$  é a fração mássica de polímero no reator,  $Rs$  é a massa do resíduo seco,  $Hid$  é a massa de hidroquinona e  $La$  é a massa de látex adicionadas à cápsula e  $W_{snp}$  é a fração mássica de sólidos não poliméricos, calculada conforme a Equação 2

$$W_{snp} = \frac{m_{snp}}{m_r} \quad \text{Equação 2}$$

onde,  $m_{snp}$  é a massa de sólidos não poliméricos presente no reator, enquanto  $m_r$  é a massa do meio reacional presente no reator.

Para obter a conversão, é necessário calcular a fração de monômero alimentada no reator, Equação 3. E a conversão é dada pela Equação 4.

$$W_m = \frac{m_m}{m_r} \quad \text{Equação 3}$$

$$X_{grav} = \frac{W_p}{W_m} \quad \text{Equação 4}$$

onde,  $m_m$  é a massa de monômero alimentada ao reator e  $W_m$  é a fração mássica de monômero.

### 3.4.2 Tamanho médio das partículas

O tamanho médio das partículas poliméricas foi determinado por Dispersão dinâmica de Luz (Dynamic Light Scattering – DSL), utilizando o equipamento Zetasizer, Nano Series – Malvern Instruments.

Essa análise é baseada na taxa de difusão das partículas através do fluido para mensurar o diâmetro médio das partículas. A amostra é iluminada por um feixe de luz a 90° com comprimento de onda igual a 532 nm, a qual se espalha pelas partículas e então é captada por um cabo de fibra ótica que se encontra em um determinado ângulo e transmitida para o tubo fotomultiplicador e pulso amplificador/discriminador, onde é transformada em um sinal elétrico. Devido ao movimento Browniano, fato de as partículas se movimentarem ao acaso, a intensidade da luz espalhada por um conjunto de partículas sofre flutuações ao longo do tempo. As partículas maiores mudam de posição mais devagar, e causam uma lenta flutuação de intensidade, ao contrário das menores, que se movem mais rapidamente e causam rápidas flutuações de intensidade, portanto, existe uma relação entre a velocidade de flutuação da intensidade de luz espalhada e o coeficiente de difusão das partículas. Assim, conhecendo-se o coeficiente de difusão das partículas e a partir da equação de Stokes-Einstein, obtém-se o tamanho médio das partículas.

As amostras de látex foram diluídas em água saturada de estireno (3g/L) em uma proporção de 0,20 mL de látex para 1,8 mL de água saturada e desta forma evitar a difusão do monômero das gotas para o meio. Após cada análise foi verificada a qualidade da medida através do “critério de qualidade” do equipamento, amostras com tamanhos fora da faixa de medida do equipamento (0,6 nm a 6 µm) e amostras muito polidispersas não apresentam critério de qualidade.

### 3.4.3 Número de partículas

O cálculo do número de partículas por grama de látex ( $N_p$ ) foi realizado a partir do diâmetro médio das partículas ( $D_p$ ), obtido por espalhamento de luz e da conversão obtida por gravimetria. Pode-se observar esse procedimento através das Equação 5, Equação 6 e Equação 7, as quais relacionam os dados de conversão ( $X_{\text{grav}}$ ) e de  $D_p$ .

$$N_p = \left( \frac{V_{Tp}}{V_{p1}} \right) / m_r \quad \text{Equação 5}$$

$$V_{p1} = \frac{\pi}{6} \times (D_p \cdot 10^{-7})^3 \quad \text{Equação 6}$$

$$V_{Tp} = \frac{(1 - X_{grav}) \times m_m}{\rho_m + \frac{m_{co}}{\rho_{co}}} + \frac{(X_{grav} \times m_m)}{\rho_P} + \frac{m_{PB}}{\rho_{PB}} \quad \text{Equação 7}$$

onde  $V_{p1}$  é o volume de uma partícula, enquanto  $V_{Tp}$  é o volume total das partículas. As densidades do monômero, polímero, polibutadieno e co-estabilizador estão representadas como  $\rho_m$ ,  $\rho_P$ ,  $\rho_{PB}$  e  $\rho_{co}$ , respectivamente.

### 3.4.4 Morfologia das nanopartículas

Para análise de morfologia das partículas poliméricas, foram realizadas análises por microscopia eletrônica de transmissão (TEM – JEOL JEM 1011) e por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (JEOL JSM-6701F) com canhão de emissão de elétrons por efeito de campo (MEV-FEG), ambos alocados no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina. Além disso, realizou-se análise de cromatografia de permeação em gel e também calorimetria exploratória diferencial.

#### 3.4.4.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão – TEM

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é uma técnica de microscopia na qual um feixe de elétrons é emitido em direção a uma amostra ultra fina, a imagem é formada na interação dos elétrons transmitidos através da amostra. O TEM é capaz de exibir imagens com resolução significativamente maior quando comparados aos microscópios ópticos devido ao pequeno comprimento de onda dos elétrons.

As amostras foram preparadas diluindo-se 1 mL de látex em 10 mL de água destilada. Após esta etapa, a amostra diluída foi gotejada sobre uma grade (grid) de 300 mesh de cobre recoberta com filme de carbono, carbono/Formvar® ou de parlódio e, seca a temperatura ambiente sem contato com luz por um dia. Para algumas amostras realizou-se uma pós-fixação com vapor de tetróxido de ósmio ( $\text{OsO}_4$ ). Sendo que o tetróxido de ósmio é um sólido cristalino de cor amarelada e altamente volátil a temperatura ambiente, uma gota de uma solução contendo 1% em massa de  $\text{OsO}_4$  foi gotejada a aproximadamente a 1 cm de distância da grade de TEM em um recipiente com tampa de rosca

com aproximadamente 2 cm de diâmetro e 1 cm de altura. Para tanto, a grade foi previamente preparada e seca. O tempo de exposição ao vapor foi entre 1 e 3 horas. O tetróxido de ósmio oxida rapidamente e torna o material escuro, tingindo as instaurações da fase borrachosa do polímero (DEDAVID *et al*, 2007).

Para viabilizar a análise de TEM das amostras de HIPS via polimerização em suspensão, o polímero foi imobilizado em resina epon e posteriormente cortado no ultramicrotomo do LCME. Os cortes micrométricos foram colocados na grade e levados ao microscópio eletrônico de transmissão.

#### 3.4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ou Scanning Electron Microscope (SEM) permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras. Seu funcionamento consiste basicamente de um feixe eletrônico de alta energia que incide na superfície da amostra e interage com os átomos da amostra. O feixe de elétrons perde energia no seu caminho através do material. Essa energia é então liberada da amostra de diferentes formas, dependendo do tipo de interação entre o elétron primário e os átomos da amostra (AUGUSTINHO, 2010). Parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem ERE (imagem de elétrons retroespalhados) ou ainda, nessa interação, a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de ES (elétrons secundários).

Para realização das análises, 1 mL da amostra foi diluída em 20 mL de água destilada. Após esta etapa, a solução diluída foi gotejada sobre o *stub* apropriado ao equipamento, seguida de uma secagem por 24 horas em temperatura ambiente e recoberta por uma fina camada de ouro para observação em microscópio.

#### 3.4.4.3 Cromatografia de Permeação em Gel - GPC

A massa molar de um polímero é a principal propriedade para as aplicações mecânicas, pois define a faixa de aplicação na qual poderá ser utilizado. A Cromatografia de Permeação em Gel (Gel Permeation Chromatography, GPC), também conhecida como Cromatografia por Exclusão de Tamanho, permite a determinação simultânea da massa molar média numérica, ponderal média e, também, da distribuição de massa molar.

As análises de massa molar foram realizadas por cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC, modelo LC-20A, Shimadzu), o equipamento está equipado com detector RID-10A e injetor automático SIL-20A, possuindo três colunas dispostas em série, sendo elas: GPC-801, a qual detecta polímero com massa molar até  $1,5 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$ , GPC-804,  $4 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$  e, GPC-807,  $2 \times 10^8 \text{ g.mol}^{-1}$ . As colunas possuem 30cm de comprimento e 8mm de diâmetro, recheadas com estireno-divinilbenzeno, possibilitando a análise de cromatografia de permeação em gel (GPC). O solvente tetrahidrofurano (THF PA, Merck) foi utilizado como fase móvel, 20µL de amostra foram injetados na coluna a temperatura ambiente. A análise foi realizada a 35°C com aquecimento da coluna em um forno CTO-20A.

As amostras foram preparadas através da solubilização de aproximadamente 0,02g de polímero seco em 4mL de THF. Após solubilização a solução foi filtrada em filtro de Nylon com 0,45µm de diâmetro do poro. Para determinar a massa molar das amostras, foram utilizados padrões de estirenos com massas molares variando entre 580  $\text{g.mol}^{-1}$  a  $3,8 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ .

#### 3.4.4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica dominante para a investigação analítica térmica de materiais poliméricos. Esta técnica mede a diferença em quantidade de energia de uma substância e um material de referência que estão submetidos a um programa de temperatura. Ela é muito utilizada para a determinação das temperaturas de transição (temperaturas de transição vítrea e de fusão) (ALVARES, 2008). Em polímeros alternados e aleatórios onde existe uma forçada mistura a nível molecular, o nível de energia exigido para que a molécula adquira mobilidade terá uma contribuição ponderada de cada constituinte. Para esses tipos de polímeros, o valor da Tg se situa ponderado entre os valores das Tgs apresentados pelos homopolímeros individuais.

A análise foi realizada no Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de alimentos da UFSC. Foi utilizado um equipamento Perkin Elmer (Jade DSC). Foram realizadas duas corridas de aquecimento, com amostras de aproximadamente 5 mg de amostra. A taxa de aquecimento foi de 20°C/min até chegar a uma temperatura de 200°C.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nessa seção serão apresentados os resultados obtidos nas reações de polimerização via miniemulsão. O foco principal dos experimentos de polimerização realizados foi verificar se é possível incorporar elevadas concentrações de polibutadieno durante as reações de polimerização em miniemulsão, além de verificar o seu efeito sobre a cinética destas reações e sobre propriedades do látex, como o tamanho de partículas e morfologia.

### 4.1 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE SURFACTANTE NAS REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO COM POLIBUTADIENO VIA MINIEMULSÃO

A estabilidade coloidal é normalmente controlada pelo tipo e quantidade de surfactante. Na miniemulsão o equilíbrio entre a coalescência e rompimento das partículas durante a sonificação e depois quando sistema atinge um novo equilíbrio depende além da natureza do surfactante, da sua concentração. Com a finalidade de avaliar a variação do tamanho das partículas e da razão número de partículas/número de gotas ( $N_p/N_g$ ) com a variação da concentração do surfactante, foi alterada a quantidade de surfactante (SLS) utilizada nas reações de polimerização do estireno com polibutadieno via miniemulsão.

Para tanto, reações sintetizadas com KPS e com BPO foram avaliadas, pois o tipo de surfactante (hidrossolúvel ou organossolúvel) pode afetar o mecanismo principal de nucleação de partículas. Pode-se verificar as condições reacionais para cada uma das situações na Tabela 3 e na Tabela 4, respectivamente.

**Tabela 3: Condições reacionais com diferentes concentrações de surfactante na síntese do estireno com polibutadieno tendo o KPS como iniciador**

Experimento	Temperatura	% de PB <sub>3</sub> <sup>1</sup>	% de SLS <sup>2</sup>
Exp 15	70°C	20	2
Exp 17	70°C	20	1,5
Exp 27	70°C	20	1

<sup>1</sup>% mássica em relação ao monômero, Mw – 7554 g/mol

<sup>2</sup>% mássica em relação a massa de estireno mais polibutadieno

**Tabela 4: Condições reacionais com diferentes concentrações de surfactante na síntese do estireno com polibutadieno tendo o BPO como iniciador**

Experimento	Temperatura	% de PB <sub>3</sub> <sup>1</sup>	% de SLS <sup>2</sup>
Exp 20	80°C	30	1
Exp 21	80°C	30	0,5

<sup>1</sup>% mássica em relação ao monômero, Mw – 7554 g/mol

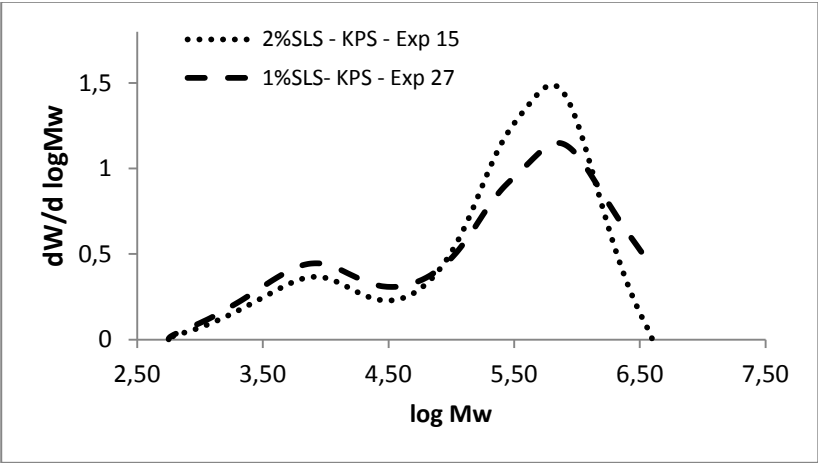
<sup>2</sup>% mássica em relação a massa de estireno mais polibutadieno

Na Tabela 5 são apresentados os resultados para os experimentos avaliados, como efeito na conversão final, na variação do tamanho das gotas iniciais de monômero e no tamanho final das partículas, na razão número de partículas/número de gotas (Np/Ng) e na massa molar do polímero. São apresentadas as distribuições de massa molar para os experimentos realizados com o iniciador KPS na Figura 14 e com o iniciador BPO na Figura 15.

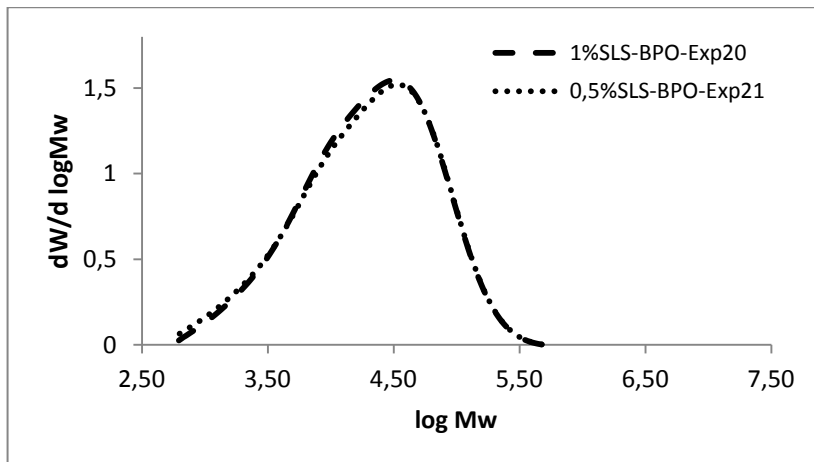


**Tabela 5: Avaliação de diferentes concentrações de surfactante na síntese de estireno com polibutadieno de baixo peso molecular via miniemulsão**

Experi- mento	% SLS	Conver são X	Dg inicial (nm)	Dp final (nm)	Np/Ng	Mw (g/mol)
<i>KPS</i>						
Exp 15	2	0,91	306	76	62	661x10 <sup>3</sup> (84%) 9,70x10 <sup>3</sup> (16%)
Exp 17	1,5	0,97	200	87	11	----
Exp 27	1	0,96	176	102	4,7	930x10 <sup>3</sup> (80%) 11,2x10 <sup>3</sup> (20%)
<i>BPO</i>						
Exp 20	1	0,93	180	153	1,53	42,2x10 <sup>3</sup>
Exp 21	0,5	0,95	202	178	1,37	42,7x10 <sup>3</sup>



**Figura 14: Influência do surfactante na distribuição das massas molares, reações com 20% de PB<sub>3</sub> e iniciador KPS.**



**Figura 15: Influência do surfactante na distribuição das massas molares, reações com 30% de  $PB_3$  e iniciador BPO**

Observando-se os resultados da distribuição da massa molar, é possível perceber que para as reações sintetizadas com BPO, o surfactante nas concentrações de 0,5% e 1% não tem influência na massa molar do polímero (solúvel em THF) final. É possível observar na Figura 15 que há apenas um pico, o que pode indicar que houve um maior grau de graftização entre o PB e o PS. Já na Figura 14, que apresenta a distribuição de massa molar para as reações sintetizadas com KPS, é possível notar nitidamente duas modas de massas molares, uma correspondendo a massa molar do PB de baixa massa molar e outra do PS. Neste caso, aparentemente também não ocorreu um efeito acentuado do surfactante nas concentrações de 1% e 2% na massa molar do polímero (solúvel em THF) final.

Já o diâmetro das partículas é visivelmente influenciado pela quantidade de surfactante, sendo isso mais evidente para as reações sintetizadas com KPS. Pode-se observar que com 2% de SLS obtém-se menor tamanho das partículas devido a outros mecanismos de nucleação que não a nucleação das gotas devido ao excesso de surfactante que pode ter originado micelas no sistema. Um efeito similar, mas em menor intensidade, foi observado para a reação com 1,5% de SLS, sendo que a reação que apresentou a menor diminuição do tamanho de gota para o tamanho final das partículas foi a reação com apenas 1% de SLS. Vale a pena ressaltar que o tamanho inicial das gotas aumentou com o aumento

da quantidade de surfactante quando se utilizou o iniciador KPS, ao aumentar o tamanho das partículas, reduzimos a área superficial total e assim aumentamos a quantidade de surfactante disponível para formação de micelas. Desta forma, ocorreu um aumento da formação de micelas além do que se poderia esperar com o simples aumento da concentração de surfactante, propiciando que o mecanismo de nucleação micelar seja bastante acentuado. A acentuada nucleação micelar de novas partículas pode ajudar a explicar a formação de duas modas na massa molar para as reações com KPS, pois não há transporte de PB na fase aquosa, desta forma, as partículas formadas por nucleação micelar não vão apresentar fase borracha e consequentemente não haverá graftização entre o PS e o PB nestas partículas.

Para a reação com BPO foi observado um comportamento contrário ao observado com KPS, ou seja, ao diminuirmos a concentração de SLS de 1% para 0,5% observamos um pequeno aumento do tamanho inicial das gotas de monômero como seria de se esperar devido a menor cobertura das gotas por surfactante. Vale ressaltar que a diminuição do tamanho das gotas para as partículas se deve basicamente pela contração volumétrica e não por outros mecanismos de nucleação que não a de gotas. Calculando a razão  $N_p/N_g$  observa-se que o valor ficou próximo de 1 para ambos os casos. Este fato demonstra que a utilização de iniciadores organossolúveis realmente minimiza a nucleação micelar ou homogênea.

Como a reação com 1% de SLS se mostrou a mais adequada (menor nucleação micelar) para reação com KPS e se mostrou bastante estável para as reações com BPO (a nucleação das gotas foi preponderante), optou-se neste trabalho pela utilização de 1% de surfactante nas formulações das reações realizadas.

#### 4.2 EFEITO DA TEMPERATURA NAS REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO COM POLIBUTADIENO VIA MINIEMULSÃO

A temperatura é um parâmetro importante nos processos de polimerização em miniemulsão. A mudança de temperatura pode ocasionar mudanças nas propriedades físico químicas do sistema, como variação da tensão interfacial, viscosidade das fases líquidas e solubilidade relativa dos componentes, além das próprias constantes cinéticas, que consequentemente interferem na cinética da reação. Sabendo-se disso, foi avaliada a influência da temperatura nas reações

de polimerização do estireno com polibutadieno via miniemulsão. Para tanto as reações foram realizadas a 80°C e a 90°C com 5% de PB<sub>3</sub> (Mw – 7554g/mol), utilizando-se o BPO como iniciador. A Tabela 6 mostra as formulações dos experimentos realizados.

**Tabela 6: Formulações utilizadas nas reações de polimerização em miniemulsão do estireno com 5% de PB<sub>3</sub> sintetizadas com BPO**

Reagentes (g)	Exp 22	Exp 30
	80°C	90°C
<i>Fase Contínua</i>		
Água	25	25
SLS <sup>1</sup>	0,059	0,059
<i>Fase Dispersa</i>		
BPO	0,192	0,192
Sty	5,584	5,584
HD <sup>2</sup>	0,234	0,234
PB <sub>3</sub>	0,294	0,294

<sup>1</sup>1% em relação a massa de estireno mais polibutadieno

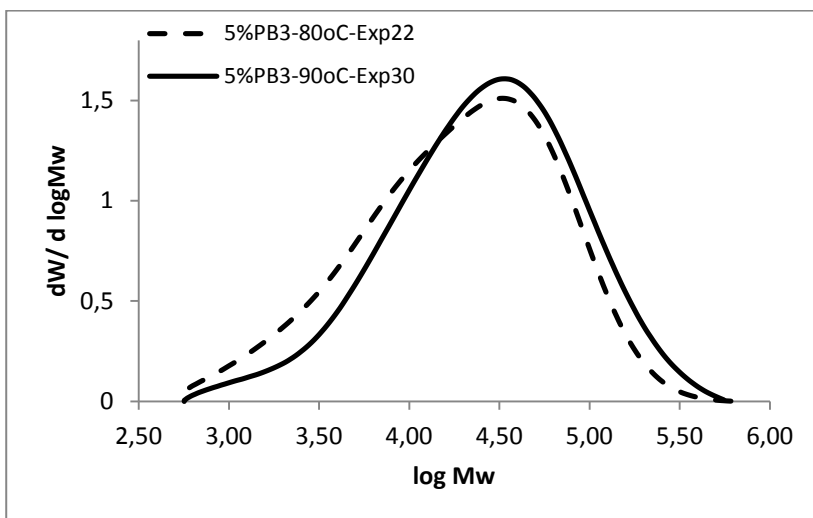
<sup>2</sup>4% em relação a massa de estireno mais polibutadieno

Por meio da análise dos resultados de GPC para massa molar, que são apresentados na Tabela 7, observou-se que quando a temperatura de reação foi aumentada de 80°C para 90°C a massa molar do polímero aumentou ligeiramente. Normalmente, seria de se esperar um decréscimo da massa molar em função do aumento da temperatura devido ao aumento da velocidade de dissociação do iniciador, que provoca um aumento da concentração de radicais e, consequentemente, um aumento da taxa de terminação das cadeias poliméricas em crescimento, resultando em massas molares mais baixas. No entanto, o que se observou neste caso foi um ligeiro aumento da massa molar. A explicação para isto está provavelmente na compartimentalização do sistema, pois ao aumentar a temperatura houve uma redução do tamanho inicial das gotas (Figura 18) e, consequentemente, um aumento do número de partículas (Figura 19), que reduz o número médio de radicais por partícula e, por conseguinte, reduz também a taxa de terminação.

**Tabela 7: Massa molar feita por GPC para as reações de polimerização via miniemulsão em diferentes temperaturas**

Experimento	Temperatura	Mw (g/mol)
Exp 22	80°C	$41,5 \times 10^3$
Exp 30	90°C	$54,4 \times 10^3$

Na Figura 16 é possível observar a influência da temperatura na distribuição da massa molar para a fração solúvel (em THF) do polímero final.



**Figura 16: Influência da temperatura na distribuição de massas molares da fração solúvel do látex final para reações sintetizadas com 5% de  $PB_3$  e iniciador BPO**

Analizou-se ainda a evolução da cinética das reações, que pode ser observada na Figura 17, e o tamanho das partículas através do seu diâmetro médio, mostrados na Figura 18.

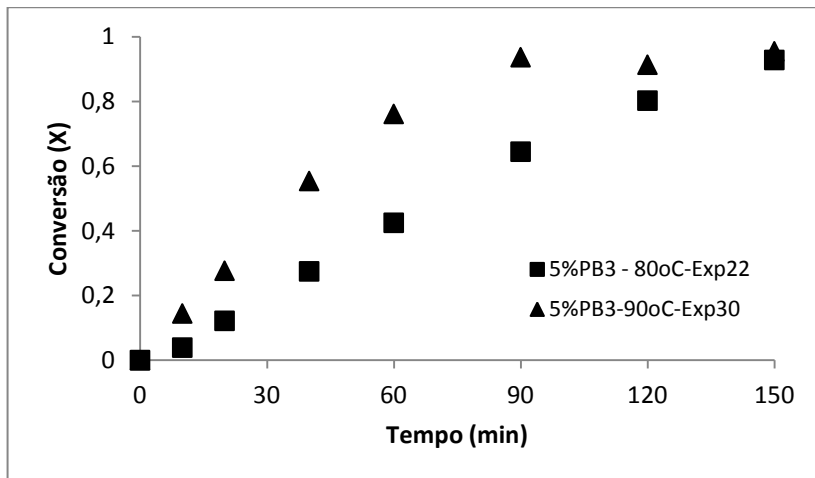


Figura 17: Cinética de reação para diferentes temperaturas

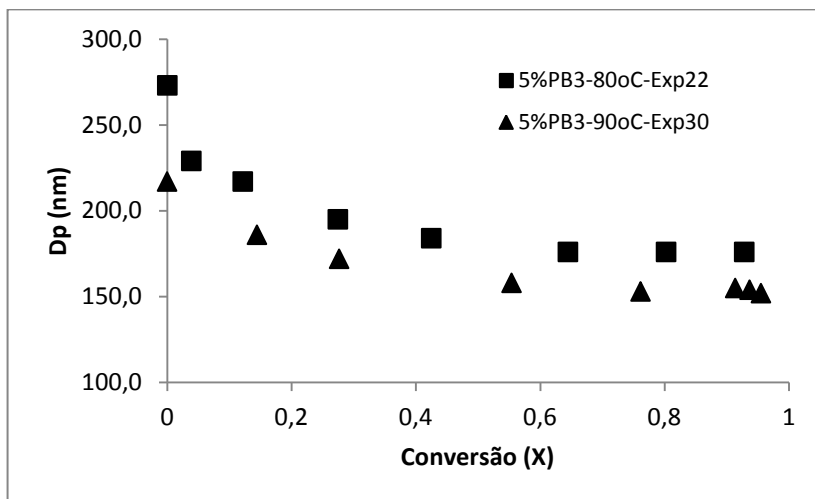
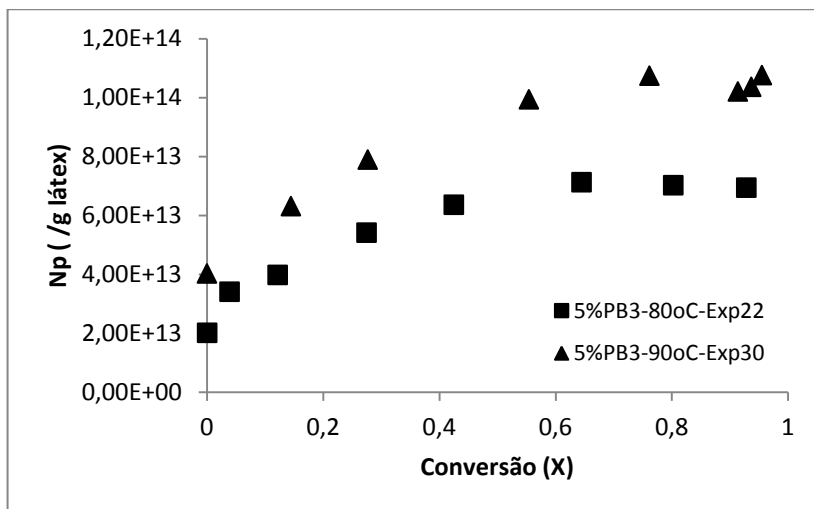


Figura 18: Evolução do diâmetro médio das partículas durante as reações de polimerização para diferentes temperaturas tendo-se o BPO como iniciador

Nota-se que, como esperado, para a temperatura de 90°C a reação ocorreu mais rapidamente, alcançando uma conversão de 0,94 aos 90 minutos de reação, enquanto que à 80°C isso só ocorreu aos 150 minutos de reação. Este fato se deve a energia de ativação da reação de propagação e decomposição do iniciador. Em relação ao diâmetro médio das partículas observou-se uma diminuição do tamanho médio das partículas com o aumento da temperatura. Este fato é de certa forma esperado, pois o aumento da temperatura favorece o aumento da taxa de decomposição do iniciador, o que pode favorecer a nucleação de novas partículas via mecanismos de nucleação micelar e homogênea. No entanto, foi observada também uma redução do tamanho inicial das gotas ao aumentar a temperatura de reação devido provavelmente a alguma variabilidade ocorrida durante o processo de miniemulsificação.

A evolução do número de partículas durante as reações de polimerização sob diferentes temperaturas também foi avaliada, como mostra a Figura 19. O resultado da análise do número de partículas corrobora para a afirmação anterior de que na reação realizada a 90°C a nucleação é mais acentuada em números absolutos, já a 80°C o aumento do número de partículas é visivelmente menor. Porém, é importante notar que o número de gotas iniciais da reação a 90°C é aproximadamente o dobro da reação realizada a 80°C e esta diferença se mantém aproximadamente a mesma até o final da reação, o que indica que o aumento do número de partículas em relação as gotas pré-existentes foi aproximadamente o mesmo para ambos os casos.

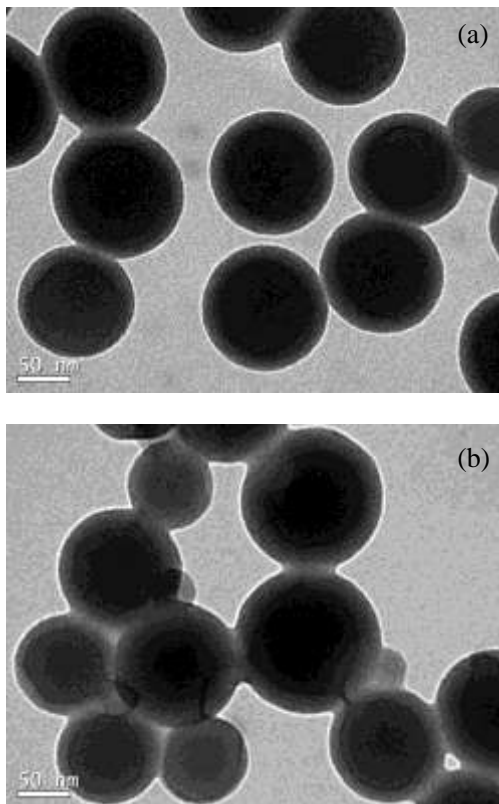


**Figura 19: Evolução do número de partículas durante as reações de polimerização para diferentes temperaturas tendo-se o BPO como iniciador**

Através da microscopia eletrônica de transmissão (TEM), pode-se verificar a morfologia das partículas do polímero final para cada reação. Como é possível observar na Figura 20, há a formação de uma distribuição de tamanhos de partícula mais larga para a reação a 90°C com a presença de pequenas partículas formadas, provavelmente, por outros mecanismos de nucleação que não a nucleação das gotas.

Vale ressaltar que estas amostras foram tingidas com tetróxido de ósmio que reage com as duplas ligações do PB, de forma que a fase rica em borracha fica mais escura na micrografia. No entanto, a diferença de coloração observada entre o centro das partículas e a casca pode ser creditada a um efeito de borda, pois a borda das partículas tem menor massa e o feixe de elétrons tem uma menor dispersão ao passar por esta parte da partícula. Adicionalmente, não se descarta eventuais problemas durante o tingimento destas amostras, como, por exemplo, a baixa concentração de tetróxido de ósmio, que poderia levar ao tingimento pouco efetivo da amostra. No entanto, pelo resultado da massa molar da reação a 80°C e 90°C, é possível inferir que houve um elevado teor de graftização entre as cadeias de PS e PB, desta forma, não chegou a ocorrer uma nítida separação de fases, pois as cadeias graftizadas atuam como agentes compatibilizantes reduzindo a tensão interfacial entre as fases PS e borracha.





**Figura 20: Morfologia do látex final tingido com tetróxido de ósmio para reações de polimerização de STY com 5% de PB sintetizado com BPO a 80°C Exp 22 (a), e a 90 °C Exp 30 (b)**

#### 4.3 EFEITO DO USO DE DIFERENTES TIPOS DE INICIADORES NAS REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO EM MINIEMULSÃO COM POLIBUTADIENO

Nesta parte do trabalho é apresentada a avaliação do efeito de iniciadores hidrossolúveis (persulfato de potássio) e organossolúveis (2,2'-azobisisobutironitrila e peróxido de benzoíla) sobre a cinética da polimerização de estireno em miniemulsão na presença de 20% de polibutadieno de baixa massa molar (PB<sub>3</sub> – Mw 7554g/mol), bem como sobre as propriedades finais do látex.

A Tabela 8 mostra as constantes cinéticas de decomposição dos iniciadores utilizados neste trabalho, além da sua solubilidade em água.

**Tabela 8: Valores das constantes cinéticas de decomposição e das solubilidades dos iniciadores avaliados neste trabalho**

	KPS	AIBN	BPO
$K_d$ (1/s)	$2,25 \times 10^{-5}$ <sup>a</sup> (a 70°C)	$4,72 \times 10^{-5}$ <sup>b</sup> (a 70°C)	$3,3 \times 10^{-5}$ <sup>b</sup> (a 80°C)
Solubilidade g/100g H <sub>2</sub> O	4,7 <sup>b</sup>	0,04 <sup>c</sup>	$3 \times 10^{-4}$ <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Gilbert (1995)

<sup>b</sup> Brandrup *et al.* (1999).

<sup>c</sup> Alduncin *et AL.* (1994).

Na Tabela 9 são apresentadas as formulações dos experimentos realizados nesse estudo. Vale notar que para cada experimento foi utilizada a mesma concentração molar de iniciador.

**Tabela 9: Formulações utilizadas nas reações de polimerização em miniemulsão realizadas a 70°C, com 20% de PB<sub>3</sub>**

Reagentes (g)	Exp 18	Exp 19	Exp 27
<i>Fase Contínua</i>			
Água	25	25	25
SLS <sup>1</sup>	0,059	0,059	0,059
KPS <sup>a</sup>	-----	-----	0,018
NaHCO <sub>3</sub> <sup>a</sup>	-----	-----	0,006
<i>Fase Dispersa</i>			
AIBN	0,117	-----	-----
BPO <sup>b</sup>	-----	0,162	-----
Sty	4,704	4,704	4,704
HD <sup>2</sup>	0,236	0,236	0,236
PB <sub>3</sub>	1,178	1,178	1,178

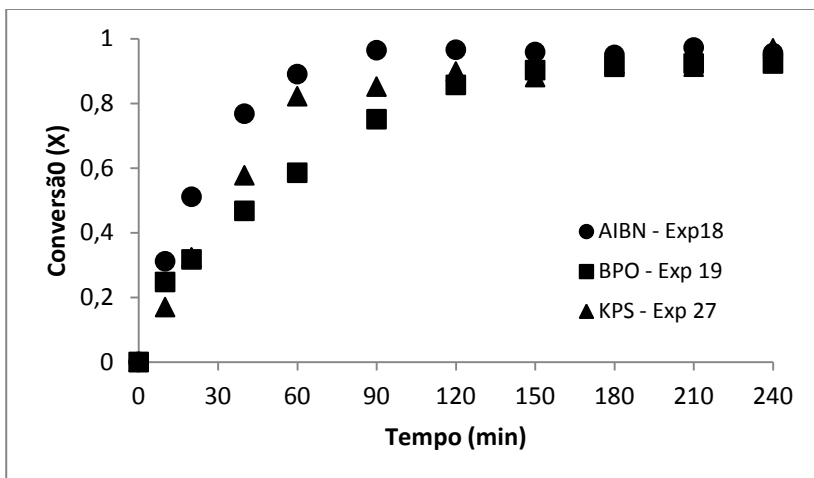
<sup>1</sup> 1% em relação a massa de estireno mais polibutadieno

<sup>2</sup> 4% em relação a massa de estireno mais polibutadieno

<sup>a</sup> Dissolvidos em 1,667g de água e adicionados no começo da reação

<sup>b</sup> Reação realizada a 80°C

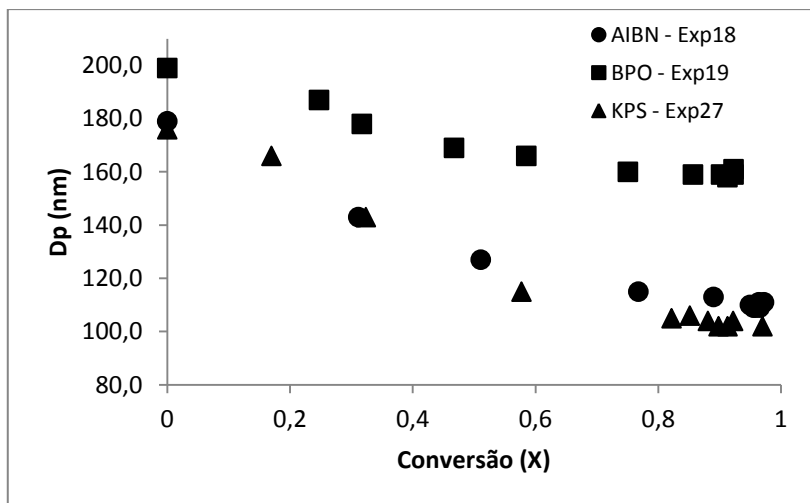
As evoluções da conversão durante as reações de polimerização de estireno em miniemulsão com diferentes iniciadores são apresentadas na Figura 21. Dentre as reações com iniciadores organossolúveis, a reação com o iniciador AIBN foi mais rápida do que a reação com BPO, mesmo esta sendo última realizada a 80°C para acelerar a reação. Este resultado se deve, provavelmente, ao valor mais elevado da constante de decomposição térmica do AIBN em relação ao BPO, como mostra a Tabela 8. Adicionalmente, a reação com o iniciador hidrossolúvel (KPS) foi mais lenta do que a reação com o AIBN a mesma temperatura (70°C), porém mais rápida que o BPO, apesar da constante de decomposição térmica do KPS a 70°C ser menor que a do BPO a 80°C. Neste caso, a explicação da maior velocidade de reação deve estar no maior número de partículas geradas para a reação com KPS em relação a reação com BPO (vide Figura 22), o que promove um aumento do número de radicais livre no sistema devido ao efeito da compartimentalização.



**Figura 21:** Evolução das conversões para diferentes iniciadores durante as reações de polimerização em miniemulsão, utilizando-se 20% de PB<sub>3</sub>

Observa-se na Figura 22 e na Figura 23 a evolução do diâmetro médio das partículas e do número de partículas, respectivamente, para os diferentes tipos de iniciadores. De acordo com os resultados de diâmetro médio das partículas de polímero apresentados na Figura 22, as reações

com AIBN e KPS partem aproximadamente do mesmo diâmetro médio das gotas de monômero, já que as reações foram realizadas com as mesmas concentrações de surfactante e co-estabilizador, já com o BPO as gotas de monômero partem de um valor ligeiramente mais elevado. Na Figura 22 também pode ser observada uma redução dos diâmetros médios das partículas de polímero durante todas as reações, porém de forma mais acentuada para as reações com KPS e AIBN. Na Tabela 10, pode-se observar que a razão  $N_p/N_g$  foi maior para estas duas reações evidenciando uma maior nucleação de partículas por outros mecanismos que não a nucleação de gotas. Já para a reação com BPO este valor ficou próximo de 1, evidenciando que o principal mecanismo de formação de partículas foi a nucleação das gotas de monômero.

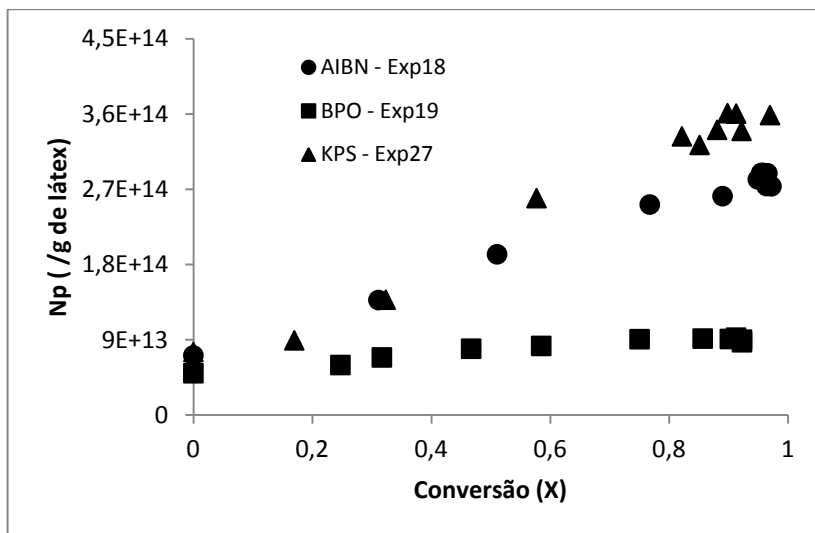


**Figura 22: Evolução do diâmetro médio das partículas para diferentes iniciadores durante as reações de polimerização em miniemulsão, utilizando-se 20% de  $PB_3$**

**Tabela 10: Avaliação de diferentes tipos de iniciador na síntese de estireno com polibutadieno de baixo peso molecular via miniemulsão**

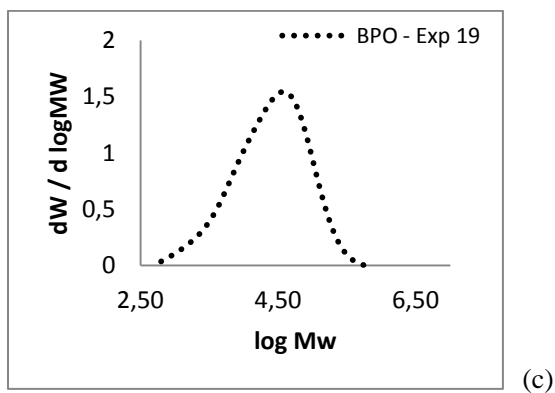
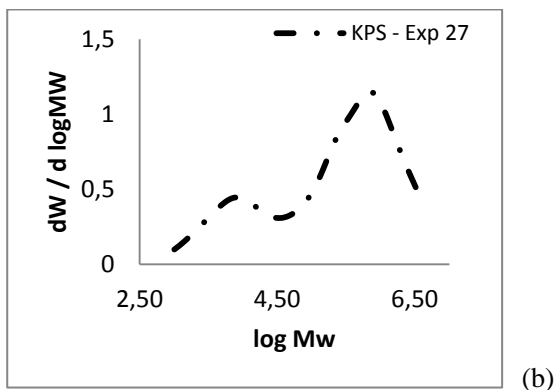
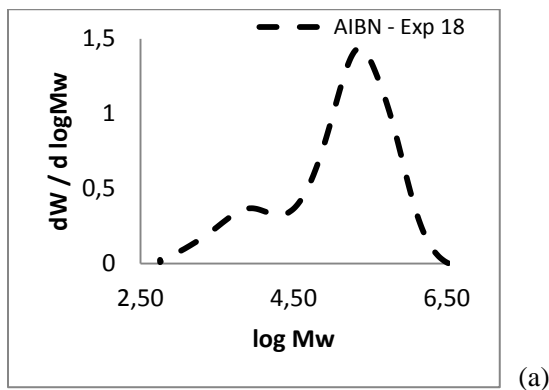
Experim.	iniciador	Dg inicial (nm)	Dp final (nm)	Np/Ng	Massa molar (g/mol)
Exp 18	AIBN	179	109	4,0	316x10 <sup>3</sup> (86%) 7,7x10 <sup>3</sup> (14%)
Exp 19	BPO	199	161	1,7	48x10 <sup>3</sup> (100%)
Exp 27	KPS	176	102	4,7	930x10 <sup>3</sup> (80%) 11,2x10 <sup>3</sup> (20%)

Na Figura 23 observa-se a evolução do número de partículas (Np) durante as reações, variável que apresenta comportamento inversamente proporcional a Dp. Nas reações com AIBN e KPS, Np aumenta durante praticamente toda a reação. Por outro lado, na reação com BPO ocorre somente um ligeiro aumento de Np. Estes resultados mostram que quanto mais hidrofílico o iniciador (KPS > AIBN > BPO, a Tabela 8 apresenta os valores de solubilidade em água de cada um destes iniciadores), maior é o aumento da razão Np/Ng resultante do aumento da nucleação de partículas por outros mecanismos que não a nucleação de gotas de monômero.



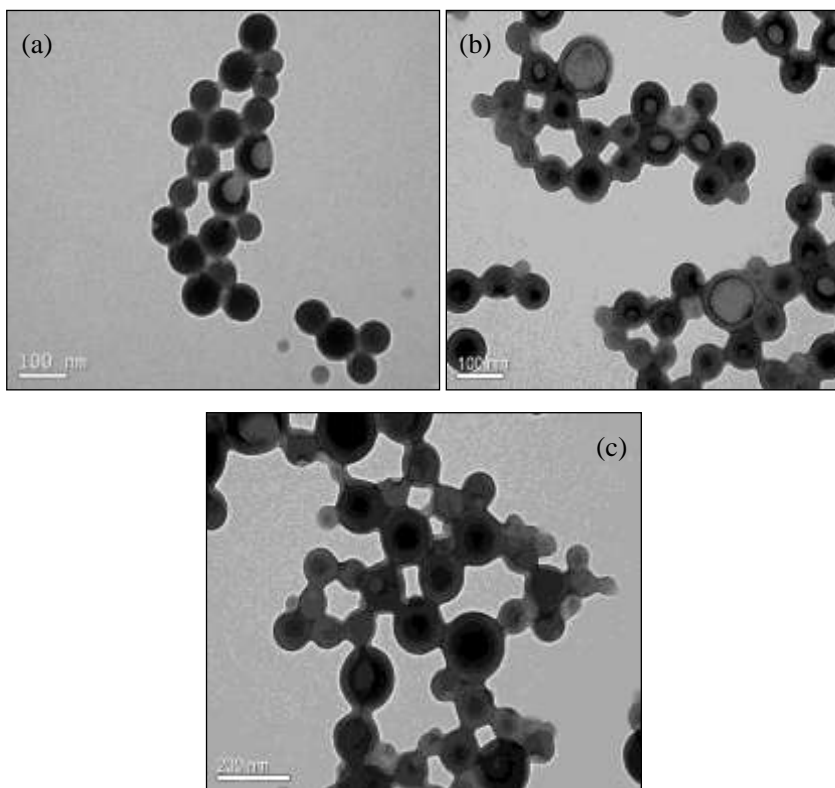
**Figura 23: Evolução do número de partículas para diferentes iniciadores durante as reações de polimerização em miniemulsão**

Também se analisou a distribuição de massa molar da fração solúvel do látex final, como ilustra a Figura 24. Tal resultado mostrou dois picos para o látex obtido com AIBN e KPS, um relacionado ao PB ( $M_w$  de  $7,5 \times 10^3$ ) e outro ao PS ( $M_w$  em torno de  $350 \times 10^3$ ), enquanto que o látex sintetizado com BPO apresentou apenas um único pico (de  $48 \times 10^3$   $M_w$ ), o que indica um maior grau de graftização entre o PB e cadeias de PS. Estes resultados de massa molar corroboram os resultados do número de partículas, pois no caso de uma razão elevada de  $N_p/N_g$ , houve a formação de duas modas de massa molar, pois as novas partículas formadas por nucleação micelar ou homogênea não apresentam PB em sua composição e consequentemente não há formação de polímero graftizado em quantidades elevadas para estes sistemas. Já para a reação com BPO, em que o mecanismo principal de nucleação foi a nucleação das gotas, a reação de polimerização do estireno ocorreu majoritariamente em presença de PB o que favoreceu a reação de graftização. Desta forma, nestas partículas pode-se observar apenas uma moda de massa molar.



**Figura 24: Distribuição de massas molares da fração solúvel do látex final para as reações sintetizadas com AIBN (a), KPS (b) e BPO (c)**

Adicionalmente pode-se observar as micrografias na Figura 25 que apresentam a morfologia das partículas do polímero final de cada reação. Durante a reação ocorre uma separação de fases, pois o PB é solúvel em estireno, mas é incompatível com o poliestireno. Desta forma, durante a reação são formadas duas fases, uma rica em PS e outra rica em PB. A fase escura representa a fase rica em PB após o tingimento com tetróxido de ósmio.

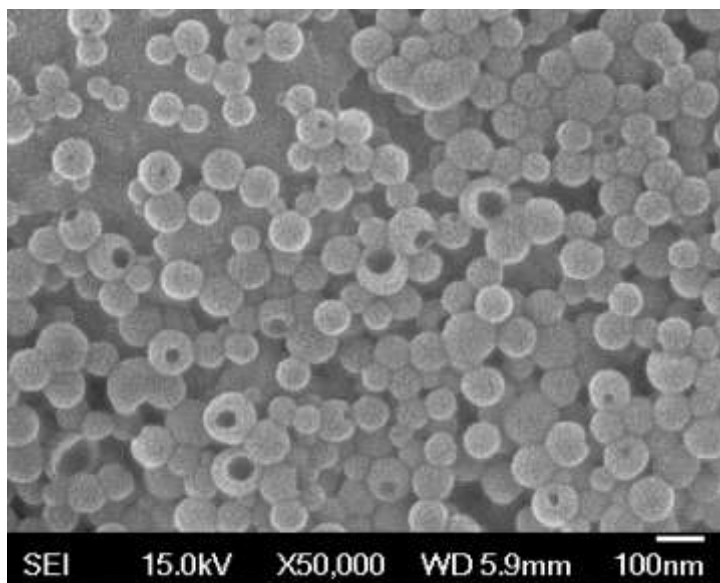


**Figura 25: Morfologia do látex final sintetizado com KPS (a), AIBN (b) e BPO (c) após tingimento com tetróxido de ósmio analisados por TEM**

Com o intuito de se investigar um pouco mais a morfologia e a distribuição do tamanho de partículas, realizou-se MEV de alta resolução com emissão de campo (MEV-FEG) para o experimento 27,



sintetizado com iniciador KPS, como mostra a Figura 26. Pode-se observar que não houve variação significativa do tamanho das partículas entre a análise por TEM e MEV-FEG. Outra observação que se pode fazer é que talvez parte da fase borracha rica em PB de baixa massa molar fique na parte externa das partículas ocasionando o afundamento que se percebe através do MEV-FEG em algumas partículas, pois a  $T_g$  (temperatura de transição vítrea) e viscosidade deste polímero é muito baixa. Vale a pena lembrar que para esta reação, a razão  $N_p/N_g$  foi relativamente elevada, o que significa que menos de 15-20% das partículas contém PB em sua composição, por isso, são poucas as partículas que apresentaram esta deformação.



**Figura 26:** Análise de MEV-FEG realizada para o látex final sintetizado com KPS

#### 4.4 INCORPORAÇÃO DE DIFERENTES TIPOS DE POLIBUTADIENO E EFEITO DA QUANTIDADE INCORPORADA NAS REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO POR MINIEMULSÃO

O objetivo desse estudo foi verificar a quantidade máxima incorporada de PB para a obtenção de HIPS via polimerização em miniemulsão. Na Tabela 11 é possível observar as condições avaliadas, e a Tabela 12 mostra as formulações utilizadas nas reações. Foram testados três tipos diferentes de polibutadieno e dois tipos diferentes de iniciador, as reações foram feitas em ampolas, como descrito anteriormente.

Pode-se avaliar a cinética da reação, bem como efeito no diâmetro médio das partículas, a influência no número de partículas e também os efeitos sobre a massa molar do polímero final.

**Tabela 11: Condições dos experimentos avaliando a quantidade e tipo de PB incorporado na polimerização do estireno via miniemulsão.**

Experimento	Iniciador	Tipo de PB *	% em massa de PB **	Ultraturrax	Ultrassom	T (°C)
Exp 4	KPS	PB <sub>1</sub>	5	40 min – 12000rpm	16 min – amplitude 90%	70
Exp 8	KPS	PB <sub>2</sub>	5	40 min – 12000rpm	12 min – amplitude 90%	70
Exp 26	KPS	PB <sub>3</sub>	5	não	1 min – amplitude de 70%	70
Exp 27	KPS	PB <sub>3</sub>	20	não	2 min – amplitude de 70%	70
Exp 22	BPO	PB <sub>3</sub>	5	não	1 min – amplitude de 70%	80
Exp 23	BPO	PB <sub>3</sub>	10	não	1 min – amplitude de 70%	80
Exp 19	BPO	PB <sub>3</sub>	20	não	2 min – amplitude de 70%	80
Exp 20	BPO	PB <sub>3</sub>	30	não	2 min – amplitude de 70%	80
Exp 25	BPO	PB <sub>2</sub> / PB <sub>3</sub>	5/5	não	6 min – amplitude de 90%	80
Exp 24	BPO	PB <sub>2</sub>	5	não	10 min – amplitude de 70%	80

\*PB<sub>1</sub> (Mw=543x10<sup>3</sup>g/mol), PB<sub>2</sub> (Mw=285x10<sup>3</sup>g/mol), PB<sub>3</sub> (Mw=7,55x10<sup>3</sup>g/mol)

\*\*Em relação a fase orgânica

**Tabela 12: Formulações utilizadas nas reações de polimerização em miniemulsão realizadas com iniciador BPO e KPS**

Reagentes (g)	Experimentos BPO	Experimentos KPS
<i>Fase Contínua</i>		
Água	25	25
SLS <sup>1</sup>	0,059	0,059
KPS <sup>a</sup>	-----	0,018
NaHCO <sub>3</sub> <sup>a</sup>	-----	0,006
<i>Fase Dispersa</i>		
BPO <sup>b</sup>	0,162	-----
Sty	**	**
HD <sup>2</sup>	0,236	0,236
PB	**	**

\*\* Concentração de Sty e PB variaram conforme na Tabela 13

<sup>1</sup>1% em relação a massa de estireno mais polibutadieno

<sup>2</sup>4% em relação a massa de estireno mais polibutadieno

<sup>a</sup>Dissolvidos em 1,667g de água e adicionados no começo da reação

<sup>b</sup>Reação realizada a 80°C

A Tabela 13 completa as informações da Tabela 12, nela é possível observar a variação da quantidade de PB em relação a quantidade de estireno utilizada para cada um dos experimentos realizados.

**Tabela 13: Variação de PB e Sty para os experimentos realizados em miniemulsão**

Experimentos	PB (g)	Sty (g)
Exp 4	0,3	5,6
Exp 8	0,3	5,6
Exp 26	0,3	5,6
Exp 27	1,18	4,72
Exp 22	0,3	5,6
Exp 23	0,59	5,31
Exp 19	1,18	4,72
Exp 20	1,77	4,13
Exp 25	0,59	5,31
Exp 24	0,3	5,6

Pode-se observar que a quantidade máxima de PB incorporado foi de 30% em massa em relação a fase orgânica utilizando o PB<sub>3</sub> com o iniciador BPO. Essa quantidade também foi testada para os iniciadores KPS e AIBN, porém não se obteve sucesso nas reações, pois ocorreu desestabilização das miniemulsões. Já para o KPS foi possível uma quantidade máxima de 20% em massa de PB, também com PB<sub>3</sub>. Devido a alta massa molar dos PB<sub>1</sub> e PB<sub>2</sub> foi possível incorporar apenas 5% em massa com relação ao monômero desses polibutadienos nas reações de polimerização via miniemulsão. Também devido a massa molar e a viscosidade elevada dos PB<sub>1</sub> e PB<sub>2</sub>, foi necessária a utilização do ultraturrax antes da ultrasonificação no preparo das miniemulsões. O ultraturrax facilitou a quebra prévia das gotas de monômero, possibilitando a formação das nanogotas na fase de ultrasonificação. A Tabela 14 apresenta os resultados para o diâmetro da gota inicial ( $D_g$  inicial) e o diâmetro da partícula final ( $D_p$  final), a razão  $N_p/N_g$  e a massa molar da fração solúvel em THF do polímero final.

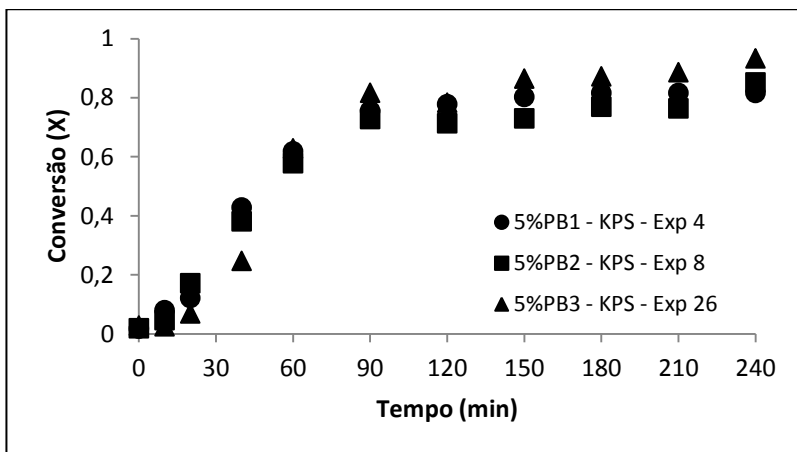
**Tabela 14: Avaliação de diferentes quantidades e tipo de PB incorporado na polimerização de estireno com polibutadieno via miniemulsão**

Experim ento	Inicia- dor	Tipo de PB*	% em massa de PB	Dg inicial / Dp final (nm)	Np/Ng	Mw (g/mol)
Exp 4	KPS	PB <sub>1</sub>	5	367/115	29,4	--
Exp 8	KPS	PB <sub>2</sub>	5	327/125	16,2	--
Exp 26	KPS	PB <sub>3</sub>	5	274/115	12,4	--
Exp 27	KPS	PB <sub>3</sub>	20	176/102	4,7	930x10 <sup>3</sup> (80%) 11,2x10 <sup>3</sup> (20%)
Exp 22	BPO	PB <sub>3</sub>	5	273/175	3,5	42x10 <sup>3</sup>
Exp 23	BPO	PB <sub>3</sub>	10	247/172	2,7	62,5x10 <sup>3</sup>
Exp 19	BPO	PB <sub>3</sub>	20	199/161	1,7	48x10 <sup>3</sup> (100%)
Exp 20	BPO	PB <sub>3</sub>	30	180/153	1,5	43x10 <sup>3</sup>
Exp 25	BPO	PB <sub>2</sub> / PB <sub>3</sub>	5/5	448/240	6,0	--
Exp 24	BPO	PB <sub>2</sub>	5	417/232	5,4	--

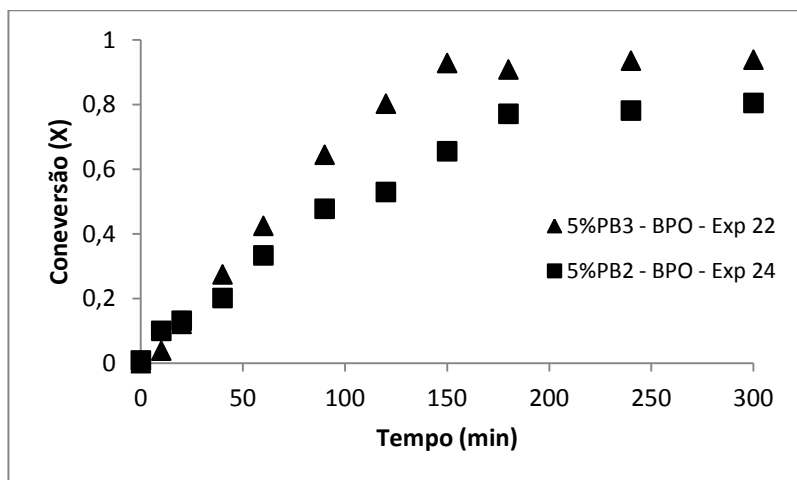
\*PB<sub>1</sub> (Mw=543x10<sup>3</sup>g/mol), PB<sub>2</sub> (Mw=285x10<sup>3</sup>g/mol), PB<sub>3</sub> (Mw=7,55x10<sup>3</sup>g/mol)

### ***Tipo de PB***

Através da Figura 27 e da Figura 28 pode-se observar a influência do tipo de polibutadieno na cinética da reação, para tanto utilizou-se os três diferentes tipos de PB numa concentração de 5% em massa em relação ao monômero e os iniciadores KPS e BPO.

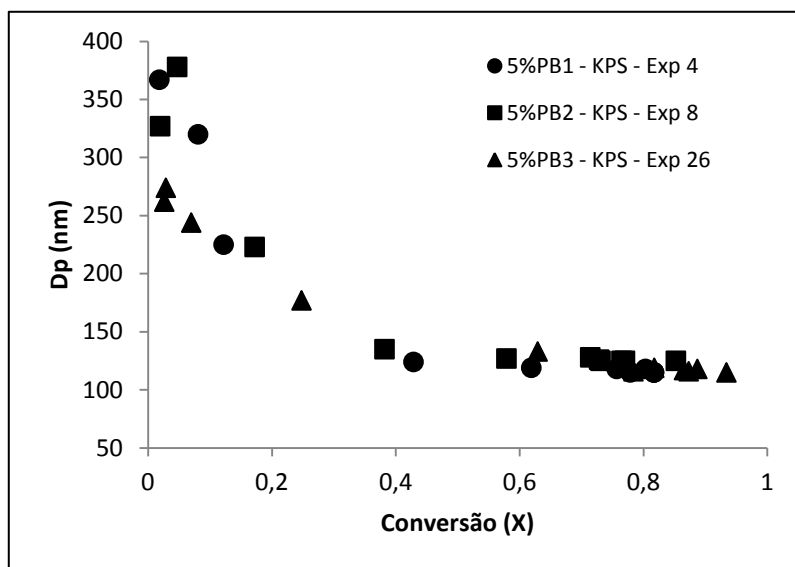


**Figura 27: Conversão x Tempo para diferentes polibutadienos avaliados, utilizando-se 5% de PB com iniciador KPS**



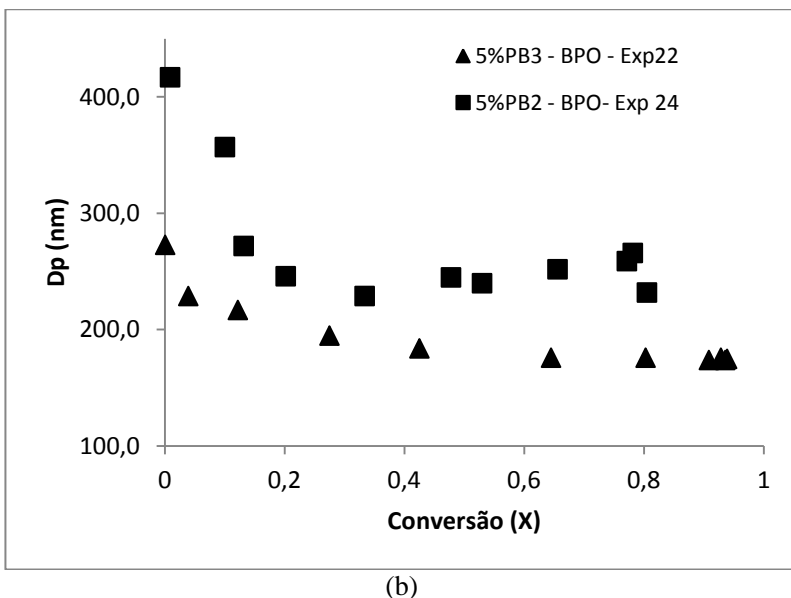
**Figura 28: Conversão x Tempo para diferentes polibutadienos avaliados, utilizando-se 5% de PB com iniciador BPO**

Pode-se verificar que a conversão não é efetivamente afetada para os diferentes tipos de PB avaliados com o iniciador KPS, embora o  $PB_3$  apresente uma conversão ligeiramente mais elevada. Ao observar as Figura 29a, em que é apresentada a evolução do diâmetro médio das partículas, e a Figura 30a, em que é apresentada a evolução do número de partículas, pode-se notar que o número total de partículas é muito semelhante entre as reações com KPS, desta forma, o número total de radicais livres variou de forma semelhante entre todas as reações. Apenas a reação com o iniciador KPS e  $PB_3$  apresentou um número de partículas um pouco mais elevado no início devido a menor viscosidade da fase dispersa em relação as reações com PB de mais elevada massa molar. Esse maior número de partículas inicial justifica a conversão ligeiramente mais elevada observada para esta reação.



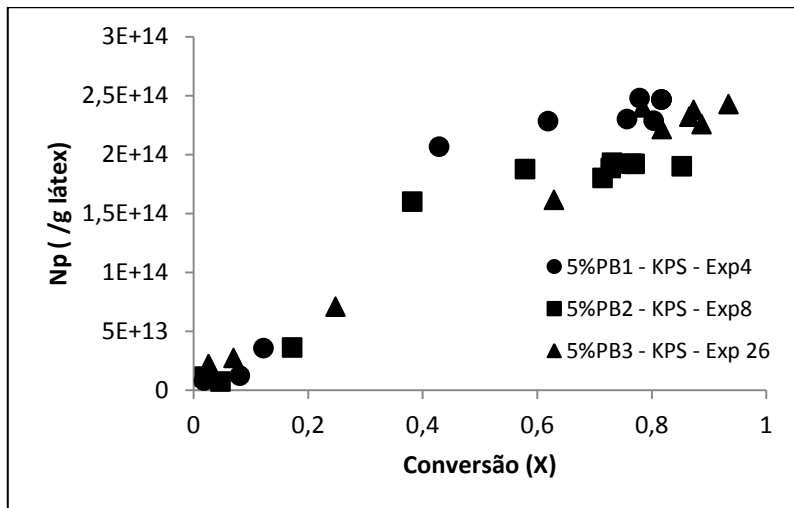
(a)



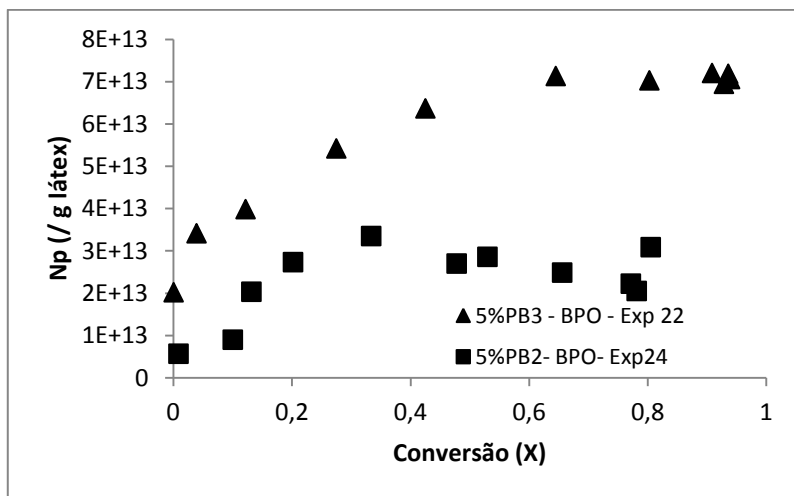


**Figura 29: Evolução do diâmetro de partículas para os diferentes tipos de polibutadienos avaliados, (a) utilizando-se 5% de PB com iniciador KPS, (b) utilizando-se 5% de PB com iniciador BP**

Já para as reações com BPO é visível o aumento da conversão para a reação com o PB<sub>3</sub> em relação a reação com o PB<sub>2</sub>. Observando a Figura 29b é possível verificar a evolução do tamanho das partículas para ambas as reações sendo que o diâmetro médio das partículas formadas com o PB de menor massa molar (PB<sub>3</sub>) é menor que o diâmetro médio obtido com o PB de massa molar mais elevada (PB<sub>2</sub>), pois quanto maior a viscosidade da fase dispersa, maior é a resistência ao rompimento das gotas durante a fase de sonicação para obtenção de uma miniemulsão estável. Ao observar a evolução do número de partículas na Figura 30b nota-se que o número de partículas para a reação com BPO e PB<sub>3</sub> é mais que o dobro do que o obtido para a reação com BPO e PB<sub>2</sub>, sendo esta a principal razão para a maior velocidade de reação observada para PB<sub>3</sub>, já que a taxa de reação é diretamente proporcional ao número de partículas.



(a)



(b)

Figura 30: Evolução do número de partículas para diferentes polibutadienos utilizados durante as reações de polimerização em miniemulsão, (a) 5% de PB com iniciador KPS, (b) 5% de PB com iniciador BPO

Observando-se a Figura 29, que traz a evolução do diâmetro médio das partículas, é possível verificar que houve uma significativa diminuição no tamanho das partículas, principalmente quando se trata do iniciador KPS (Figura 29a). Para esse iniciador é possível verificar que houve uma redução de 68% e 62% no valor de  $D_p$  para o PB<sub>1</sub> e para o PB<sub>2</sub> respectivamente, já o PB<sub>3</sub> apresentou uma redução de 58% no valor de  $D_p$ , o que ainda é bem elevado em relação ao esperado para a contração volumétrica, com isso pode-se afirmar que para os três tipos de PB houve outros mecanismos de nucleação que não apenas a nucleação das próprias gotas de monômero. Tratando-se do iniciador BPO tem-se uma menor redução no diâmetro das partículas que é de 44% e 36% para o PB<sub>2</sub> e para o PB<sub>3</sub> respectivamente, mas da mesma forma houve nucleação das partículas por outros mecanismos que não a nucleação das gotas. O que é possível observar para os dois casos é que o PB<sub>3</sub> apresenta uma redução menor no tamanho das partículas, o que sugere que para esse PB há um favorecimento do mecanismo de nucleação das gotas. Isto ocorre devido a menor viscosidade da fase dispersa que propicia a diminuição do tamanho inicial das gotas e consequentemente favorece a nucleação das mesmas devido a maior área superficial para entrada dos radicais e ao mesmo tempo menor disponibilidade de surfactante na fase aquosa.

Na Figura 30, que mostra a evolução do número de partículas durante a reação, pode-se notar que quando se trata do iniciador KPS (Figura 30a) há um aumento bastante acentuado do número de partículas para os três diferentes tipos de PB avaliados, o que comprova o efeito de outros mecanismos de nucleação. Para o BPO (Figura 30b) o aumento no número de partículas é consideravelmente menor, sendo que há uma diferença notória entre os dois tipos de PB analisados, porém esse resultado corrobora com a afirmação de que para a reação sintetizada com o PB<sub>3</sub> houve uma menor nucleação das partículas.

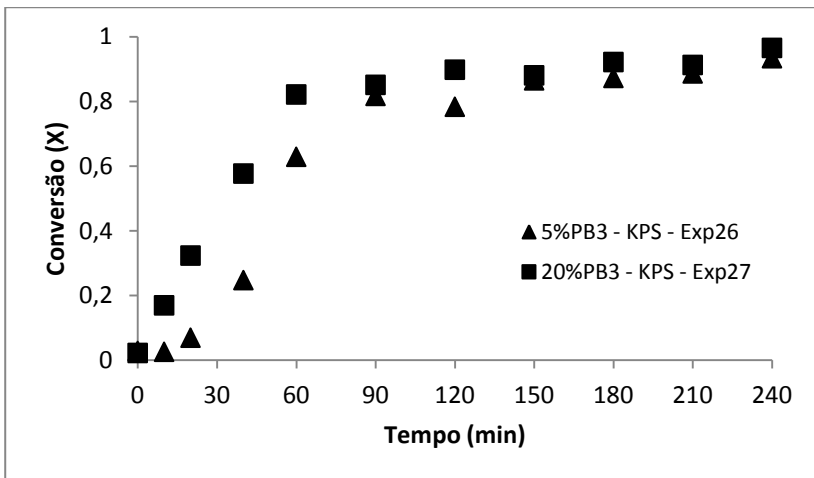
Realizou-se também análises de GPC para o polímero final para as reações sintetizadas com 5% de diferentes polibutadienos e iniciador KPS, porém não foi possível a obtenção de resultados válidos, pois houve muita dificuldade em filtrar estas amostras após a solubilização em THF, o que normalmente indica um elevado grau de reticulação na amostra. No entanto, este resultado não deixa de ser um pouco surpreendente, pois houve uma acentuada nucleação de partículas nestas reações e seria de se esperar, que houvesse a formação de um grande número de partículas compostas apenas por PS, incapazes, portanto, de reticular.

### ***Concentração de PB***

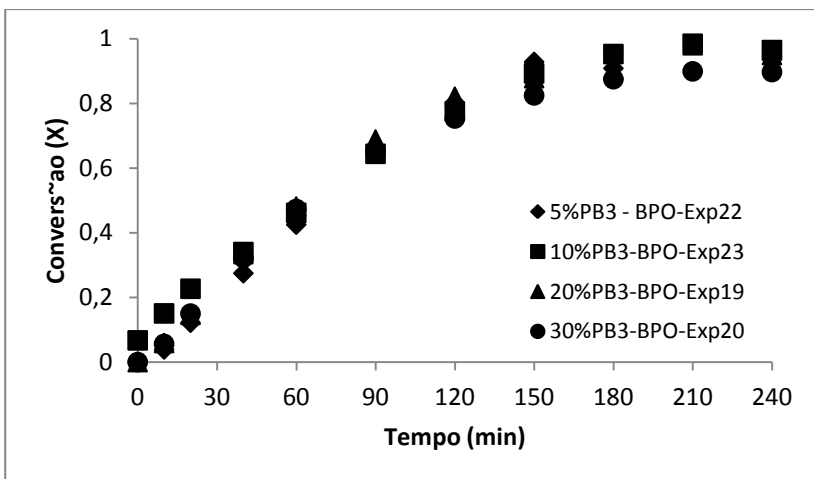
Os resultados do efeito de diferentes concentrações de PB na conversão, no diâmetro médio das partículas e na evolução do número de partículas na polimerização de estireno em miniemulsão são apresentados a seguir. Para tanto se avaliou o PB<sub>3</sub>, em função de ter sido possível maior percentual de incorporação com esse PB em relação ao PB<sub>1</sub> e PB<sub>2</sub>. Na Figura 31 é possível observar a evolução da conversão, já na Figura 32 observa-se a evolução do diâmetro médio das partículas.

Através da Figura 31b é possível afirmar que a cinética da reação se comporta de maneira bastante similar para todos os experimentos realizados com BPO independente da quantidade de PB<sub>3</sub> incorporada. Já a reação com KPS (Figura 31a) indica uma velocidade de reação mais elevada para a reação com 20% de PB<sub>3</sub>. Pode-se esperar um aumento da taxa de reação com o aumento da concentração de polímero devido a maior viscosidade da fase dispersa, que pode levar a diminuição da constante cinética de terminação de cadeia. No entanto, vale a pena lembrar que o PB<sub>3</sub> apresenta baixa massa molar e, portanto, o aumento da viscosidade com o aumento de sua concentração não é muito elevado. Ao analisar a Figura 32a pode-se observar um tamanho inicial das gotas muito menor para a reação com mais PB<sub>3</sub>, o que implica em um maior número de gotas e consequentemente, maior o número de partículas, o que provoca um aumento do número de radicais presentes no sistema gerando um aumento da taxa de reação.

Ao analisar a Figura 32 e a Tabela 14 pode-se notar uma grande diferença entre o tamanho inicial das gotas obtidas com as diferentes concentrações de PB<sub>3</sub>. Quanto maior a concentração de PB<sub>3</sub> menor o tamanho inicial das gotas. Este resultado mostra que o aumento da viscosidade da fase dispersa com a concentração de PB<sub>3</sub> é baixo, pois não há grande resistência ao rompimento das gotas durante a etapa de miniemulsificação. Além disso, este resultado mostra que o PB<sub>3</sub> atua como coestabilizador, pois quanto maior sua concentração, mais estáveis são as gotas menores, provocando redução do tamanho da partícula final e aumentando a eficiência do mecanismo de nucleação das gotas (menor razão  $N_p/N_g$  apresentada na Tabela 14). Estes resultados sugerem que o aumento de PB na reação diminui consideravelmente o efeito de outros mecanismos de nucleação das partículas que não a nucleação das próprias gotas.

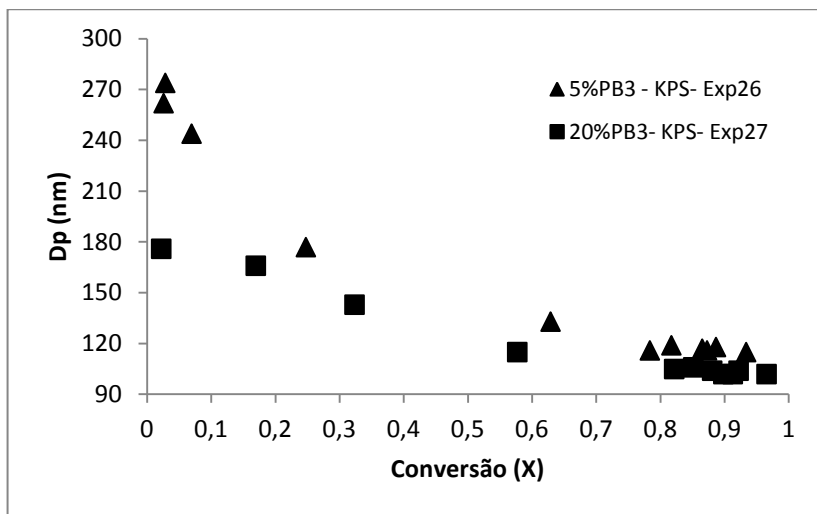


(a)

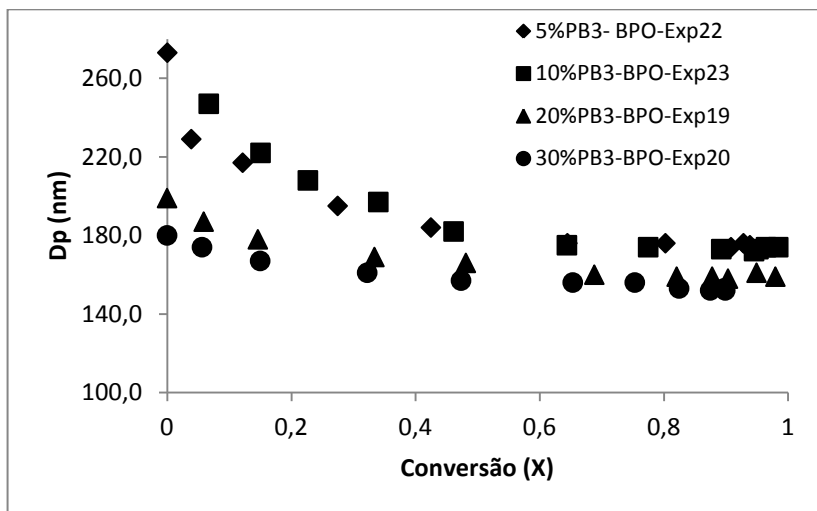


(b)

**Figura 31: Cinética da reação para diferentes quantidades de polibutadieno incorporado nas reações de miniemulsão, (a) com iniciador KPS, (b) com iniciador BPO**



(a)

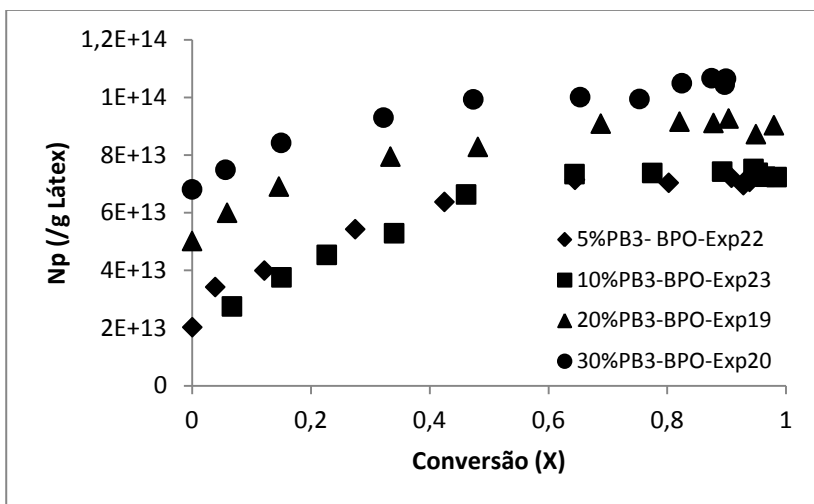


(b)

Figura 32: Evolução do diâmetro de partículas para diferentes quantidades de polibutadieno avaliadas, (a) com iniciador KPS, (b) com iniciador BPO

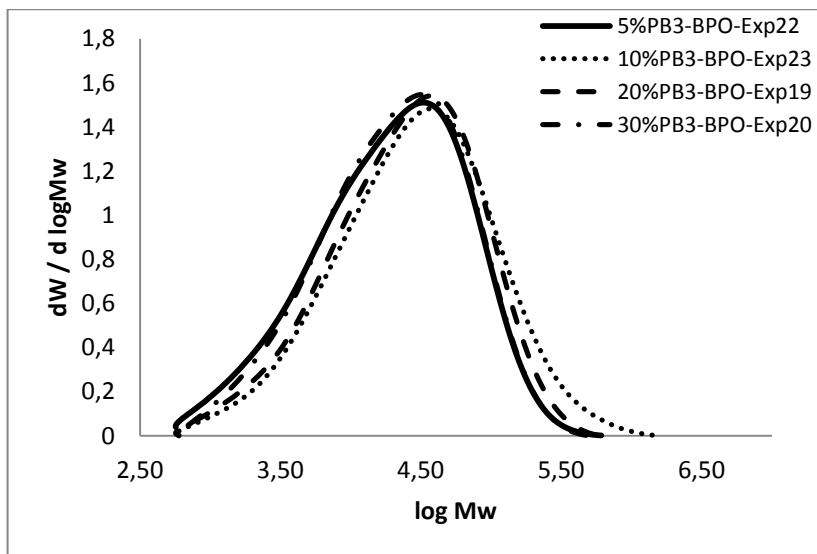
A diferença na taxa de reação com BPO não é tão óbvia, pois esperaríamos um aumento da taxa de reação com o aumento da concentração de PB<sub>3</sub>, pelos mesmos motivos já expostos para as reações com KPS e diferentes concentrações de PB<sub>3</sub>. Esta menor taxa de reação pode indicar uma menor reatividade dos radicais formados pela reação de graftização na cadeia de polibutadieno devido a efeitos de impedimento estérico.

Uma forma de se avaliar melhor o efeito do tamanho das partículas na taxa de reação é analisando a evolução do número de partículas, apresentada na Figura 33. Estes resultados mostram que quanto maior a concentração de PB<sub>3</sub>, maior o número de partículas.



**Figura 33: Evolução do número de partículas para diferentes quantidades de polibutadieno utilizadas durante as reações de polimerização em miniemulsão**

Resultados de GPC, distribuição das massas molares para o polímero final, também foram analisados para as diferentes porcentagens de incorporação de PB sintetizados com BPO. Na Figura 34 é possível observar tais resultados.

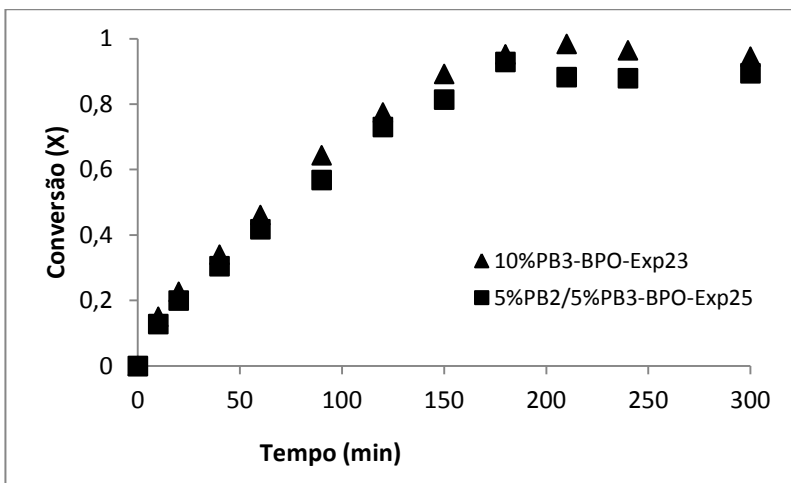


**Figura 34: Distribuição de massas molares da fração solúvel do látex final para as reações sintetizadas com BPO e diferentes quantidades de PB incorporado**

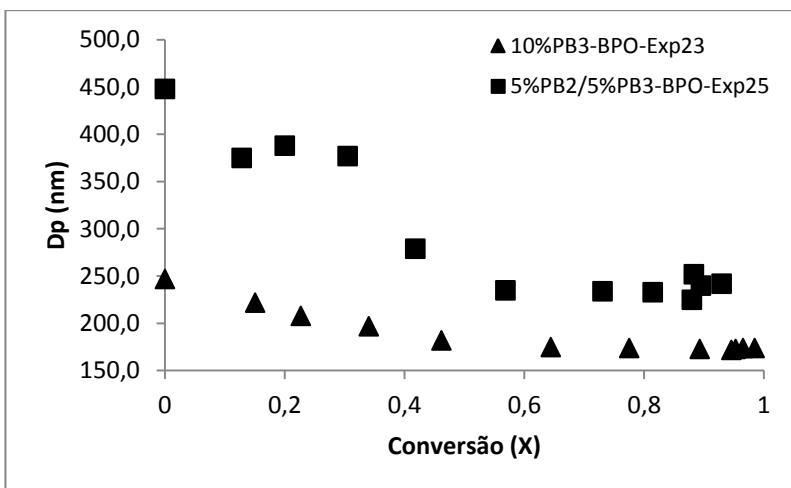
Pela Figura 34 é possível afirmar que a distribuição da massa molar não é afetada pela quantidade de polibutadieno incorporada, já que para todos os experimentos avaliados as curvas são muito semelhantes. É possível também observar que há apenas um pico para cada experimento, o que indica um maior grau de graftização entre o PB e as cadeias de PS.

Outro experimento analisado foi o Exp 25, onde foi incorporado na mesma reação 5% de PB<sub>3</sub> e 5% de PB<sub>2</sub>. Essa reação foi sintetizada a 80°C com iniciador BPO e seus resultados foram comparados com os do Exp 23, onde utilizou-se 10% de PB<sub>3</sub> apenas, e também foi sintetizada a 80°C com iniciador BPO. Os resultados são apresentados a seguir. Avaliou-se a cinética da reação, como mostra a Figura 35, assim como a evolução do diâmetro médio das partículas e a evolução do número de partículas, apresentados na Figura 36 e na Figura 37 respectivamente.

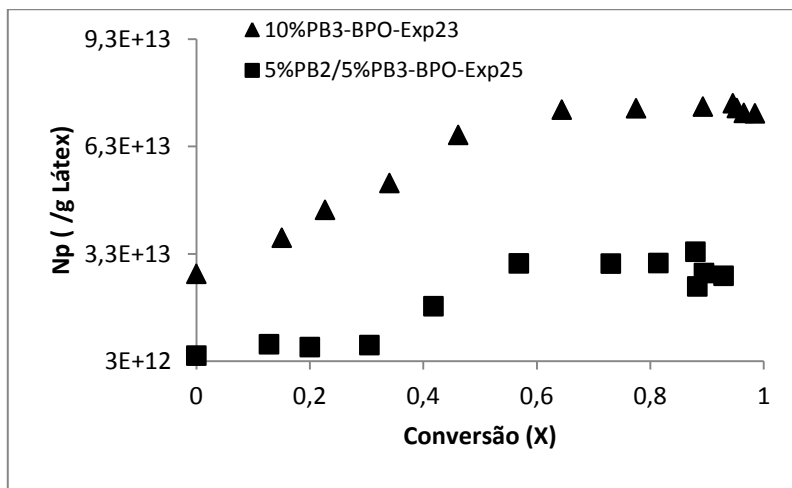




**Figura 35: Evolução da cinética da reação para diferentes condições de PB**



**Figura 36: Evolução do diâmetro médio das partículas para diferentes condições de PB**

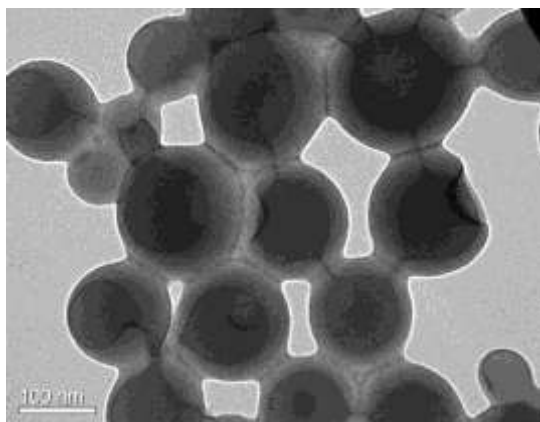


**Figura 37:** evolução do número de partículas para diferentes condições de PB

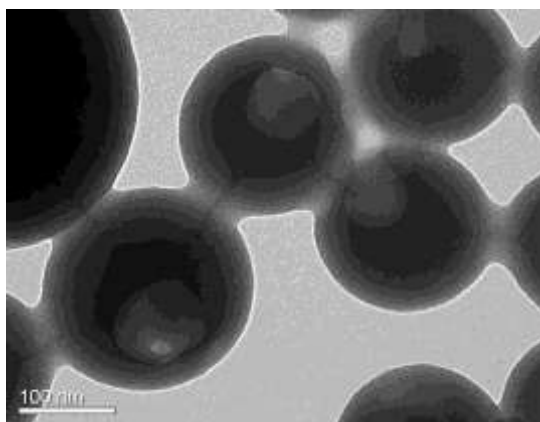
Observando-se a Figura 35, que mostra a evolução da cinética da reação, é possível notar que a mesma não é afetada pela mistura de dois diferentes polibutadienos (5% de PB<sub>2</sub> e 5% de PB<sub>3</sub>) em relação a apenas um polibutadieno utilizado (10 % de PB<sub>3</sub>). Este resultado não deixa de ser surpreendente, pois o número de partículas formadas na reação com 10% de PB<sub>3</sub> é muito superior ao número de partículas obtidas com a mistura de polbutadienos. Desta forma, a explicação mais plausível é o maior grau de graftização da reação com maior concentração de PB<sub>3</sub> e menor reatividade do radical formado com a reação de graftização.

Observando as Figura 36 e Figura 37, pode-se notar que quando misturados dois tipos de polibutadieno (PB<sub>2</sub> e PB<sub>3</sub>) com diferentes massas molares, a nucleação de partículas aumenta ocorrendo um aumento de  $N_p/N_g$  de 2,7 quando há apenas o PB<sub>3</sub> para 6,0 na reação com mistura fazendo com que neste último caso o mecanismo principal de nucleação não seja a nucleação das gotas. Isto ocorre devido ao aumento da viscosidade da fase dispersa, o que dificulta a quebra das gotas durante a etapa de miniemulsificação causando o aumento do tamanho das gotas e reduzindo a área interfacial da fase dispersa, o que disponibiliza maior concentração de surfactante na fase aquosa propiciando o aparecimento de micelas.

A morfologia foi analisada através de TEM, e pode ser observada na Figura 38. Os dois experimentos avaliados foram tingidos com tetróxido de ósmio antes das análises, e como se pode observar não apresentam diferenças significativas na morfologia. Em ambos os casos pode-se notar duas fases bem distintas: a escura, fase rica em PB, e uma fase mais clara, rica em PS.



(a)



(b)

**Figura 38: Morfologia das partículas observada através de TEM para (a) Exp23, 10% de PB3, e para (b) Exp 25, 5% de PB2 e 5% de PB**

#### 4.5 POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO COM POLIBUTADIENO VIA SUSPENSÃO VERSUS VIA MINIEMULSÃO

A polimerização do estireno com polibutadieno em suspensão é efetivada dissolvendo-se a borracha e o iniciador no estireno, seguindo-se da dispersão por agitação, em água, com um agente de suspensão adequado. Durante a polimerização ocorre a formação de partículas microdomínios de borracha dispersos na matriz de poliestireno. Esse tipo de polimerização via suspensão é bastante usado na pesquisa da cinética de polimerização do HIPS por facilitar o controle de temperatura do meio reacional. Com o objetivo de comparar o polímero obtido via miniemulsão com o obtido via suspensão é que foram realizadas duas reações em suspensão. As formulações dos experimentos realizados via polimerização em suspensão e miniemulsão utilizados na comparação, são apresentadas nas Tabela 15 e Tabela 16, respectivamente.

**Tabela 15: Formulações dos experimentos de polimerização do estireno com 5% de PB via suspensão**

Reagentes (g)	Susp 2	Susp 4
	80°C	90°C
<i>Fase Contínua</i>		
Água	525	525
Ác. Ascórbico	0,592	0,592
<i>Fase Dispersa</i>		
BPO	8,302	8,302
Sty	242,25	242,25
PVP	17,38	17,38
PB	12,75 <sup>a</sup>	12,75 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> – PB<sub>2</sub>(Mw=284519g/mol)

<sup>b</sup> – PB<sub>3</sub>(Mw=7554g/mol)

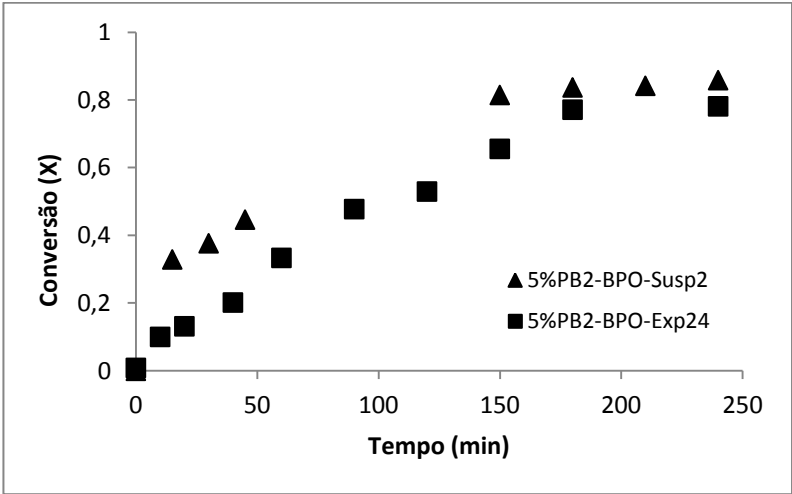
**Tabela 16: Formulações dos experimentos de polimerização do estireno com 5% de PB via miniemulsão**

Reagentes (g)	Exp 24	Exp 30
	80°C	90°C
<i>Fase Contínua</i>		
Água	25	25
SLS <sup>1</sup>	0,059	0,059
<i>Fase Dispersa</i>		
BPO	0,192	0,192
Sty	5,584	5,584
HD <sup>2</sup>	0,234	0,234
PB	0,294 <sup>a</sup>	0,294 <sup>b</sup>

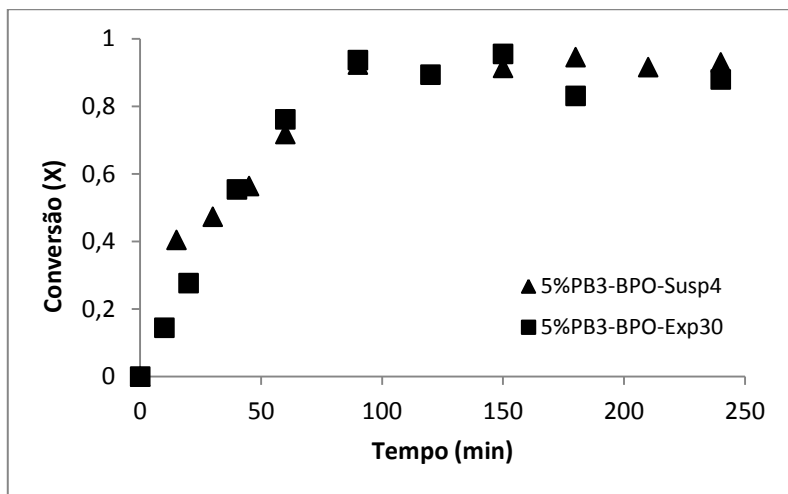
<sup>a</sup> – PB2 (Mw=284519g/mol)

<sup>b</sup> – PB3 (Mw=7554g/mol)

Avaliou-se a cinética da reação para os experimentos sintetizados com PB<sub>2</sub> e com PB<sub>3</sub> separadamente, como ilustram as Figura 39 e Figura 40, respectivamente.



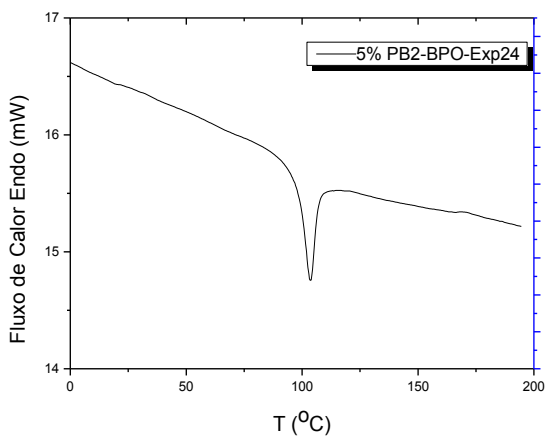
**Figura 39: Evolução da cinética de reação para experimentos via suspensão e miniemulsão sintetizados com 5% de PB<sub>2</sub> e BPO como iniciador**



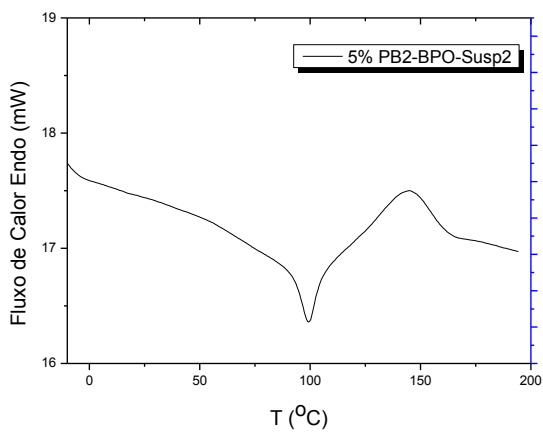
**Figura 40: Evolução da cinética de reação para experimentos via suspensão e miniemulsão sintetizados com 5% de PB<sub>3</sub> e BPO como iniciador**

Verifica-se que a cinética da reação não é efetivamente alterada pela via de polimerização quando a reação é sintetizada com o PB<sub>3</sub>, como é possível observar na Figura 40. Já quando é avaliado o PB<sub>2</sub>, Figura 39, nota-se que para a reação via suspensão a cinética da reação é ligeiramente mais rápida e a conversão um pouco mais elevada. Porém, não se pode afirmar que a conversão seja efetivamente influenciada pelo tipo de polimerização. Estes resultados indicam que para estes sistemas de polimerização de estireno em presença de polibutadieno com as temperaturas de polimerização e concentração de iniciador (BPO) utilizadas, e tamanhos de partícula da miniemulsão obtidas, o efeito da compartimentalização não é observado.

Realizou-se ainda ensaios de DSC a fim de se investigar a influência da via de polimerização na Tg (temperatura de transição vítrea) do polímero final. A Figura 41 mostra os resultados de DSC para os experimentos realizados com PB<sub>2</sub> e a Figura 42 traz os resultados para os experimentos realizados com PB<sub>3</sub>.

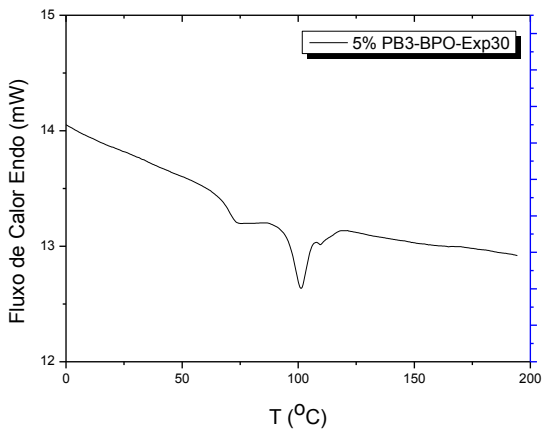


(a)

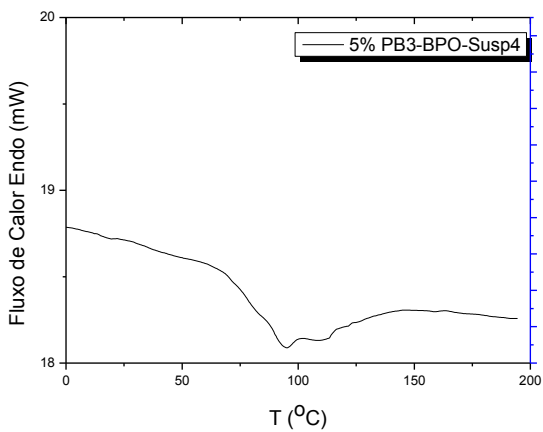


(b)

**Figura 41: Curvas de DSC para (a) reação com 5% de PB<sub>2</sub> realizada via miniemulsão e (b) reação com 5% de PB<sub>2</sub> realizada via suspensão**



(a)



(b)

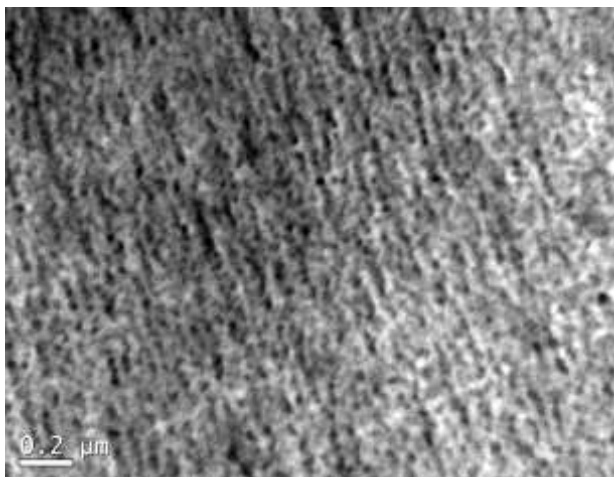
**Figura 42: Curvas de DSC para (a) reação com 5% de  $PB_3$  realizada via miniemulsão e (b) reação com 5% de  $PB_3$  realizada via suspensão**



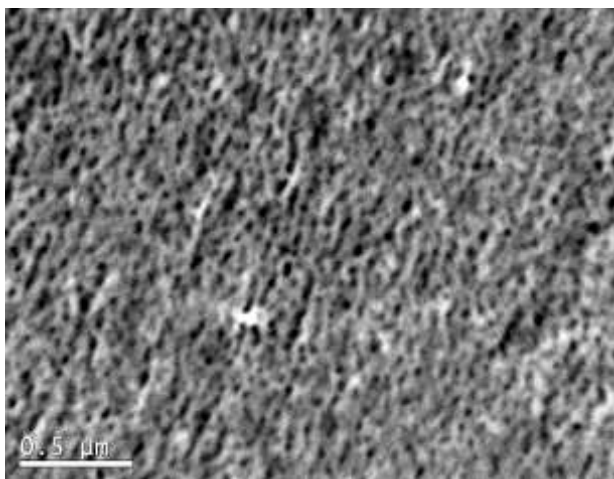
Analisando-se as curvas de DSC e sabendo-se que a Tg do poliestireno é de aproximadamente 100°C, tem-se condições de afirmar que a Tg representada nas curvas para esta temperatura, tanto para as reações via miniemulsão como para as reações via suspensão, é do PS. Para que fosse observada a Tg do PB, seria necessária uma análise até aproximadamente -80°C, o que não foi possível. Para a reação em miniemulsão com 5% de PB<sub>2</sub> (Exp 24) é possível notar que o baixo teor de PB (apenas 5%) incorporado não alterou a Tg do polímero final, mantendo-se nitidamente a Tg do poliestireno puro. Em grande parte isto se deve a elevada nucleação de partículas por outros mecanismos que não a nucleação das gotas ( $N_p/N_g = 5,4$ ), o que proporcionou a formação de um maior número de cadeias de homopolímeros de PS. A reação realizada nas mesmas condições, mas em suspensão apresentou a mesma Tg característica do PS a 100°C, porém um pouco mais largo indicando talvez uma estrutura com maior grau de reticulação.

Ao utilizar o PB<sub>3</sub> de baixa massa molar observou-se um comportamento diferente, pois além do pico característico do PS a 100°C, houve um alargamento do pico para ambos os casos com o surgimento de uma nova moda na curva de DSC (Figura 42). Normalmente, copolímeros graftizados comportam-se como homopolímeros nas análises de DSC, pois uma cadeia não interfere na mobilidade da outra, mas o mesmo não se pode dizer quando ocorre reticulação das cadeias, pois as cadeias de polímero ficam ligadas covalentemente em diferentes pontos diminuindo a mobilidade, que pode levar a um aumento da Tg. Porém, da mesma forma que ocorre a reticulação ocorre também apenas a graftização, que necessariamente irá ocorrer antes que a reticulação. Por ser este PB<sub>3</sub> utilizado de baixa massa molar, pode ser que este segmento não apresente uma tensão interfacial muito elevada com o PS, aumentando a sua presença entre as cadeias de PS, elevando desta forma a mobilidade das cadeias de PS e reduzindo a Tg.

A morfologia das reações em suspensão também foi analisada. Os resultados obtidos através de análises de TEM são apresentados na Figura 43. Observando-se as micrografias, sugere-se que as polimerizações em suspensão aconteceram muito rapidamente, havendo segregação de fases sem tempo hábil para atingir a morfologia de equilíbrio. Mesmo assim é possível ver claramente as fases distintas ricas em PB (fase escura) e em PS (fase clara).



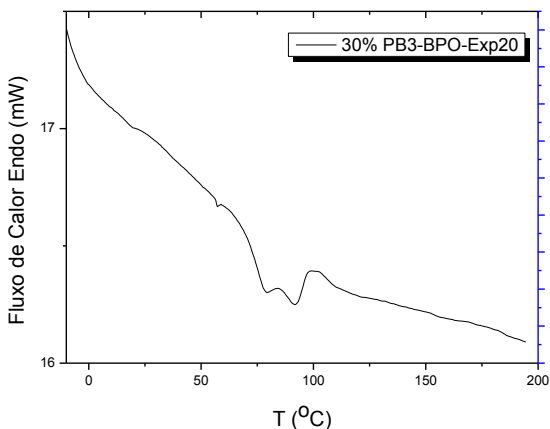
(a)



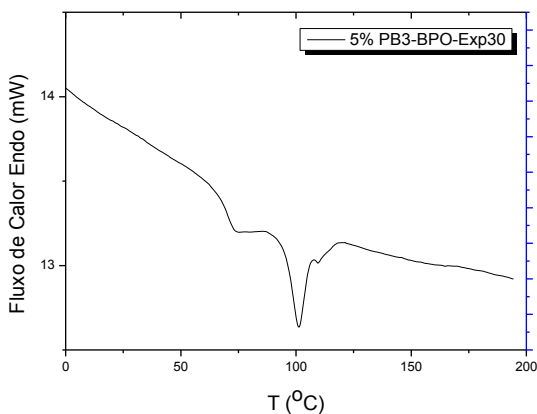
(b)

**Figura 43: Micrografias de TEM para as reações realizadas via suspensão com (a) 5% de  $PB_2$  – Susp2 e (b) 5% de  $PB_3$ - Susp4**

Para os experimentos Exp 20 (5% de PB) e Exp 22 (30% de PB), os dois extremos de incorporação de PB, já analisados anteriormente, realizou-se DSC a fim de se investigar a influência da quantidade de PB incorporada na Tg do polímero final. A Figura 44 mostra os resultados obtidos.



(a)



(b)

**Figura 44:** Curvas de DSC para (a) reação com 30% de PB<sub>3</sub> e (b) reação com 5% de PB<sub>3</sub> realizadas via miniemulsão

A Figura 44 mostra que quando a quantidade de PB incorporado na reação é mais elevada, a Tg do polímero é deslocada, ficando menor que 100°C. Observa-se também a formação de dois picos, o que sugere que o PB<sub>3</sub> utilizado de baixa massa molar, é realmente graftizado nas cadeias de PS elevando desta forma a mobilidade das cadeias de PS e reduzindo a Tg.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os resultados obtidos por meio dos experimentos mostraram que é possível efetuar a incorporação de elevado teor de polibutadieno, na faixa de 5 a 30% em relação à quantidade de monômero, nas reações de polimerização via miniemulsão dependendo da massa molar do polibutadieno.

Avaliando-se o efeito de diferentes concentrações de surfactante nas reações concluiu-se que o mesmo tem forte influência no diâmetro médio das partículas, e em especial, no mecanismo de nucleação das partículas. O teor de 1% de SLS se mostrou mais adequado às reações, já que para as reações com KPS apresentou menor nucleação micelar e também se mostrou bastante estável para as reações com BPO, onde a nucleação das gotas foi preponderante.

O efeito da temperatura nas reações de polimerização seguiu o que era esperado, quanto maior a temperatura, maior a velocidade de decomposição do iniciador e mais elevada é a constante cinética de propagação, então mais rápida é a velocidade da reação. A temperatura também tem influência na nucleação das gotas e outras formas de nucleação, como a micelar por exemplo, através dos resultados obtidos pode-se concluir que temperaturas mais altas contribuem para outros tipos de nucleação que não a nucleação das gotas devido a maior velocidade de geração de radicais.

Os resultados apresentados nas reações de polimerização em miniemulsão com diferentes iniciadores mostram que tanto a cinética da reação como o diâmetro médio das partículas e o número de partículas sofrem forte influência do tipo de iniciador. O BPO apresentou menor velocidade de reação, porém apresentou também menor diminuição do tamanho de partículas e consequentemente menor aumento no número de partículas durante a reação, o que leva a concluir que o BPO favorece a nucleação das gotas. A massa molar do látex final é outro parâmetro fortemente influenciado pelos diferentes tipos de iniciadores. Outra vez o BPO se mostrou mais eficaz quando se trata da graftização do PB com as cadeias de PS, já que as reações com este iniciador apresentaram apenas um pico na curva da distribuição da massa molar, o que é um forte indício de um maior grau de graftização. Isto ocorreu devido ao mecanismo de nucleação preponderante ser a nucleação das gotas o que favoreceu a polimerização do estireno em presença das cadeias de

polibutadieno o que por sua vez favoreceu a graftização das cadeias poliméricas.

Neste trabalho foram utilizados três diferentes tipos de PB em função de sua massa molar, os resultados dos experimentos mostram que o tipo de PB utilizado não tem influência significativa na velocidade da reação. Porém para o PB<sub>1</sub> e para o PB<sub>2</sub> foi possível a incorporação de apenas 5% em massa em relação ao monômero devido a elevada viscosidade da fase dispersa, que dificultou o rompimento das gotas ao se utilizar uma maior concentração de PB resultando em gotas de monômero muito grandes (maiores que um micrômetro) e pouco estáveis. Já o PB de baixa massa molar (PB<sub>3</sub>) pode ser incorporado em concentrações de até 30% na fase dispersa devido a sua reduzida massa molar e, conseqüentemente, reduzida viscosidade. Foi interessante notar que este PB atuou como coestabilizador das partículas reduzindo o tamanho inicial das gotas com o aumento de sua concentração ao mesmo tempo em que favorecia o mecanismo de nucleação das gotas.

Sugere-se, para o desenvolvimento de trabalhos futuros:

- A investigação de outros equipamentos de dispersão, tais como o microfluidizador de alta pressão, a fim de se tornar possível a incorporação de maiores teores de PB de alta massa molar;
- Fazer a reação em reatores de 1L, de modo a viabilizar a confecção de corpos de prova para realização de ensaios mecânicos para testar a resistência ao impacto do HIPS obtido via miniemulsão;
- Investigar mais detalhadamente a morfologia do polímero formado, bem como a fração de polímero reticulado;
- Investigar a cinética de reação para saber até que ponto (temperatura de reação, tipo de iniciador, concentração de iniciador e tamanho de partícula) este sistema de polimerização se comporta como “pseudo-bulk”.

## 6 BIBLIOGRAFIA

ALDUNCIN J.A.; FORCADA J.; ASUA J.M. Miniemulsion Polymerization Using Oil-Soluble Initiators. *Macromolecules*, v. 27, p. 2256-2261, 1994.

ALVARES, D. A. Estudo da Influência da Morfologia sobre as Propriedades Elétricas da Blenda de PANI com EDPM Desvulcanizado por Microondas, proveniente do Descarte da Indústria de Autopeças. *Tese (Engenharia Elétrica)*, POLI USP, São Paulo, 2008

ANTONIETTI, M., LANDFESTER, K., Polyreactions in Miniemulsion, *Prog. Polym. Sci*, v.27, pp. 689-757, 2002

AUGUSTINHO, T. R. Otimização do Processo de Produção do Copolímero Poli(estireno-co-metacrilato de metila) via Polimerização em Suspensão. *Tese (Mestrado em Engenharia Química)* – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010

ARNOLD, J. C. The influence of liquid uptake on environmental stress cracking of glassy polymers. *Materials Science and Engineering*, A197, p. 119-124, 1995

ASUA, J. M. Miniemulsion polymerization. *Prog. Polym. Sci.*, 27: p. 1283, 2002

BRANDRUP J., IMMERGUT E. H., GRULKE E. A., BLOCH D. *Polymer Handbook*, 4th Edition, 1999.

CAI N.; XU Y.; JIA G.; YUAN C. Particle Nucleation Loci in Styrene-Butyl Acrylate Miniemulsion Copolymerization. *Polymer Bulletin*, v. 59, p. 491-498, 2007

CASEY, M. B. Study of Monomer Droplet Behavior in Miniemulsions. *Tese de Doutorado* - Lehigh University, Bethlehem, 2009.

CHO, K.; LEE, M. S.; PARK, C. E. Environmental Stress Cracking of Rubber-Modified Styrenic Polymers in Freon Vapour. *Polymer*, 38, p.4641, 1997

CHOI, J. H.; AHN, K. H.; KIM, S. Y. Effects of the Degree of Graft on the Tensile and Dynamic Behavior of High Impact Polystyrene. *Polymer*, 41, p. 5229–5235, 2000

COLMÁN, M. M. E. Incorporação de Poliestireno em Reações de Polimerização em Miniemulsão. *Tese (Mestrado em Engenharia Química)* – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008

COUTINHO, F. M. B; COSTA, M. P. M; GUIMARÃES, M. J. O. C; SOARES, B. G. Estudo Comparativo de Diferentes Tipos de Polibutadieno na Tenacificação de Poliestireno. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 17, nº 4, p. 318-324, 2007

COSTA, C. Efeito da Radiação Microondas na Polimerização em Emulsão. *Estudo Dirigido* (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008

DAGLI, G.; ARGON, A. S.; COHEN, R. E. Particle-size Effect in Craze Plasticity of High Impact Polystyrene. *Polymer*, 36, p.2173, 1995

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia Eletrônica de Varredura, Aplicações e Preparação de Amostras. *EDIPUCRS*, Porto Alegre, 2007

DI LORENZO, M. L. The melting process and the rigid amorphous fraction of cis-1,4-polybutadiene. *Polymer*, Vol. 50: 578–584, 2009



GHAZALY, H. M.; DANIELS, E. S.; DIMONIE, V. L.; KLEIN, A.; EL-AASSER, M. S.; Miniemulsion Copolymerization of n-Butyl Methacrylate with Crosslinking Monomers. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 81, pp. 1721 – 1730, 2001

GILBERT, R., G. Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach, 1º Ed., *Academic Press*, London, San Diego, 1995.

GRASSI, V. G. Estudo da Resistência Química de Poliestireno de Alto Impacto às Gorduras. *Tese (Mestrado em Engenharia)* – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002

GRASSI, V. G.; FORTE, M. M. C.; DAL PIZZOL, M. F. Aspectos Morfológicos e Relação Estrutura-Propriedades de Poliestireno de Alto Impacto. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 11, nº 3, p. 158-168, 2001

HOUGH, M. C.; WRIGHT, D. C. Two New Test Methods for Assessing Environmental Stress Cracking of Amorphous Thermoplastics. *Polymer Testing*, 15,p.407, 1996

LANDFESTER, K. Synthesis of colloidal particles in miniemulsions. *Annual Review of Materials Research*, Vol. 36: 231-279, 2006

MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 17, nº 2, p. 166-179, 2007

MARTIN, M. F. ; VIOLA, J. P. ; WUENSCH, J. R. Preparation, Properties and Applications of High-impact Polystyrene. *Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers*, 2003.

MEIRA, G.R.; LUCIANI, C. V.; ESTENOZ, D. A. Continuous Bulk Process for the Production of High-Impact Polystyrene: Recent Developments in Modeling and Control. *Macromol. React. Eng.* 2007, 1, 25–39.

NUNES, D. S. S.; COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L. Principais Aspectos da Polimerização do 1,3-Butadieno. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 15, nº 4, p. 296-305, 2005

OUZINEB, K.; LORD, C.; LESAUZE, N.; GRAILLAT, C.; TANGUY, P. A.; MCKENNA, T. Homogenisation devices for the production of miniemulsions. *Chemical Engineering Science* 61 (2006) 2994 – 3000

PINTO, L. Efeito das Condições de Operação e da Geometria do reator sobre a Distribuição de Tamanhos de Partícula de uma Polimerização em Suspensão. *Tese (Mestrado em Engenharia Química)* – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006

ROVERE, J.; CORREA, C. A.; GRASSI, V. G.; DAL PIZZOL, M. F. Caracterização Morfológica do Poliestireno de Alto Impacto (HIPS). *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 18, nº 1, p. 12-19, 2008

SCHORK, F.J.; LUO, Y.; SMULDERS, W.; RUSSUN, J.P.; BUTTÉ, A.; FONTENOT, K. Miniemulsion Polymerization. *Adv. Polym. Sci.*, v. 175, p. 129-255, 2005

STEINMACHER, F.R. Síntese de Nanopartículas de POLI(ACETATO DE VINILA) via Polimerização em Miniemulsão. *Tese (Mestrado em Engenharia Química)* – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010

THICKETT, S. C.; GILBERT, R. G. Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms. *Polymer*, v. 48, p. 6965-6991, 2007.

YUAN, H. G., KALFAS, G., RAY, W. H. Suspension Polymerization - A Review, *JMS - Rev.Macrom. Chem. Phys.*, p. 215-259, 1991.